



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL



ESTUDIO SOBRE LA EFICACIA DE GUANTES Y ROPA DE PROTECCIÓN FRENTE A NANOPARTÍCULAS

ESTUDIO TÉCNICO

Título:

Estudio sobre la eficacia de guantes y ropa de protección frente a nanopartículas

Autor:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

Elaborado por:

Eva M^a Hoyas Pablos

Grupo de trabajo:

Eva M^a Hoyas Pablos (INSST)

Eva Cohen Gómez (INSST)

José Fernando Vidal Barrero (Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad de Sevilla)

Bernabé Alonso Fariñas (Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad de Sevilla)

Ana Calleja López (Servicio de Radioisótopos. Centro de Investigación, Tecnología e Innovación. Universidad de Sevilla)

Francisco Manuel Varela Feria (Servicio de Microscopía. Centro de Investigación, Tecnología e Innovación. Universidad de Sevilla)

Colaboración:

Jose Luis Sanz Romera (INSST)

Edita:

Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.

c/ Torrelaguna 73, 28027 Madrid

Tel.91 363 41 00, fax 91 363 4327

www.insst.es

Maquetación:

Mr. Vinilo Soluciones Gráficas S.L.U.

Paseo Comandante Fortea 25, Piso 5B, Madrid – 28008

info@mrvinilo.net

Edición:

Madrid, mayo 2023

NIPO (en línea): 118-23-012-0

Hipervínculos:

El INSST no es responsable ni garantiza la exactitud de la información en los sitios web que no son de su propiedad. Asimismo la inclusión de un hipervínculo no implica aprobación por parte del INSST del sitio web, del propietario del mismo o de cualquier contenido específico al que aquel redirija

**Catálogo de publicaciones de la
Administración General del Estado:**

<http://cpage.mpr.gob.es>

Catálogo de publicaciones del INSST:

<http://www.insst.es/catalogo-de-publicaciones>



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
2. OBJETIVOS	8
2.1. Objetivo general	8
2.2. Objetivos específicos	8
3. ANTECEDENTES	10
4. METODOLOGÍA	13
4.1. Especificación técnica para la investigación	13
4.2. Descripción de la instalación experimental	13
4.3. Descripción del método	14
4.3.1. Principio del ensayo	14
4.3.2. Equipos y fungibles	14
4.3.3. Procedimiento de ensayo	16
4.3.4. Técnicas analíticas	18
4.3.4.1. Microscopía electrónica SEM	18
4.3.4.2. Espectrometría de masas de plasma (ICP-MS)	18
4.4. Materiales estudiados	19
4.4.1. Guantes de protección	19
4.4.2. Ropa de protección	20
5. RESULTADOS	24
5.1. Método de ensayo para la medición de la permeación acumulada de nanopartículas a través de materiales	24
5.2. Permeación de nanopartículas a través de guantes de protección	24
5.3. Permeación de nanopartículas a través del material de la ropa de protección	31
6. CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	41



INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la tecnología basada en los nanomateriales (NM) ha supuesto la aparición de nuevos riesgos asociados al trabajo con nanopartículas (NP), cuya naturaleza y consecuencias para la seguridad y la salud de las personas no son del todo conocidas. Debido a ello y al auge en su utilización, la nanotecnología y los NM vienen siendo tratados en los últimos años como riesgo emergente dentro de la Unión Europea (UE) [1].

Ante esta situación, la UE se planteó la necesidad de regular el uso de los NM y el trabajo con NP dentro de su política para las Nanociencias y la Nanotecnología [2] y han sido varias las consultas lanzadas al Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) [3 y 4] y al Scientific Committee on Consumer Products (SCCP) al respecto [5]. Los diferentes actores implicados (Direcciones generales de la Comisión Europea, comités del Parlamento Europeo, formaciones del Consejo e incluso comisarios de la UE y miembros del Parlamento Europeo, entre otros posibles) están de acuerdo en que resulta necesario contar con una serie de normas que recojan buenas prácticas y otras recomendaciones para salvaguardar la seguridad y la salud de las personas que manipulen estos materiales.

Dentro de estas prácticas y recomendaciones, la protección individual frente al riesgo (equipos de protección individual, EPI) toma especial relevancia, pues si bien es la última de las medidas de prevención que debería implantarse (tras la eliminación del riesgo, el control en el origen y la protección colectiva) la relativa facilidad de implantación de los EPI hace que sean de gran aplicación en los puestos de trabajo.

La eficacia en la protección mediante el uso de EPI está ligada a la selección del equipo adecuado, a su ajuste y uso correcto y a su adecuado mantenimiento. Respecto a la selección, el equipo de protección debe cumplir con la normativa europea de fabricación y comercialización (marcado CE de conformidad) o aquella que en su caso sea obligatoria fuera del ámbito de la UE [6]. No obstante, el cumplimiento de estas normas no garantiza la protección del usuario en cualquier situación. De hecho, la protección ofrecida por determinados EPI durante la exposición a NM es cuestión de debate y estudio en la actualidad [7].

Por tanto, es de suma importancia conocer la eficacia de los EPI contra las NP, ya que, si no se conoce su grado de protección, no se puede asegurar que eviten daños a la salud en caso de necesidad de uso. Y ligado a lo anterior, para fabricar con éxito EPI con niveles de protección conocidos, debería poder verificarse el cumplimiento de ciertas pruebas estandarizadas en su fabricación.

La pregunta que surge, llegados a este punto, es conocer si existen EPI específicos cuya eficacia de protección esté probada con estos agentes químicos (NP). Desafortunadamente no hay una respuesta afirmativa por el momento.

En el terreno de los guantes y la ropa de protección, en concreto, actualmente las normas técnicas vigentes recogen diversos ensayos para determinar la resistencia de estos EPI frente a la permeación de agentes químicos, penetración de líquidos, penetración de spray líquido, pene-

tración de partículas sólidas, fuga hacia el interior y degradación del material que constituye los EPI, existiendo cierto paralelismo y similitud entre los ensayos normalizados en el ámbito europeo y el internacional, especialmente los de las normas americanas ASTM (American Society for Testing and Materials). Cada una de estas normas tiene un ámbito de aplicación específico, como puede ser la medida de la resistencia a la penetración de productos químicos en forma de chorro o pulverizados o la medida de la resistencia a la permeación de productos químicos volátiles o los solubles en agua. Estos ensayos normalizados fueron concebidos para unos tamaños de partícula o aerosoles del orden de micras y, en algunos casos, cientos de nanómetros, pero no pensando en su aplicación a tamaños del orden de unidades o decenas de nanómetros. Por tanto, se puede concluir que no existen normas, entre las publicadas actualmente, elaboradas específicamente para verificar la prestación (los niveles de protección) de la ropa de protección o de los guantes frente a los NM.

Existen, no obstante, algunas normas técnicas específicas dedicadas a la seguridad y salud en el ámbito de las nanotecnologías que abordan buenas prácticas en los lugares de trabajo y metodologías de evaluación de riesgos, pero en ningún caso abordan los requisitos específicos que deban satisfacer los EPI.

La labor de elaboración de las normas sobre la ropa de protección (incluidos los guantes) en el ámbito europeo está encomendada a los Grupos de Trabajo del Comité Técnico 162 del Comité Europeo de Normalización. La línea de trabajo inicial en el campo de las NP fue definir requisitos y ensayos aplicables a un nuevo tipo de ropa de protección que cubriera el riesgo frente a NP. Las ideas preliminares se basaban en adaptar para la ropa determinados ensayos procedentes del campo de la protección respiratoria. No obstante, en la actualidad se ha abandonado esta línea de trabajo.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, sólo se pueden hacer recomendaciones razonadas sobre la base de las características de protección conocidas de determinados EPI y su aplicabilidad a la exposición frente a los NM.

Ante esta situación, cabe preguntarse cuál es la solución para ensayar los EPI frente a las NP.

Afortunadamente existe un amplio trabajo realizado en el ámbito de la investigación y la experimentación, como se describe más adelante en el apartado de antecedentes, que permite la extracción de valiosas conclusiones y recomendaciones prácticas para la protección frente a los NM. Ese trabajo orienta el camino a seguir para continuar avanzando en el conocimiento de la naturaleza de los riesgos asociados a los NM y al control de dichos riesgos. No obstante, en ningún caso se establecen en estas investigaciones estándares que garanticen los niveles de protección de las medidas de control del riesgo, estando este camino aún por recorrer.

El trabajo expuesto en el presente documento técnico, como se comentará a continuación, se ha desarrollado en parte en el seno del Proyecto Life NanoRISK (LIFE12 ENV/ES/178), dentro de las actividades asignadas

en dicho proyecto al Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST) y realizadas concretamente por el personal y en las instalaciones del INSST en Sevilla, el Centro Nacional de Medios de Protección (CNMP). El CNMP cuenta con un laboratorio de referencia acreditado para la realización de ensayos de diversos tipos de EPI, entre ellos, de ropa y guantes de protección. El INSST, además, ha contado con la participación de la Cátedra de PRL de Universidad de Sevilla. Fruto de este trabajo se ha logrado profundizar en el estudio de un método de ensayo que, partiendo de los ensayos normalizados en el ámbito de ISO, CEN y UNE, lograrse su adaptación al terreno de los NM.

Como resultado de esta labor de investigación, se seleccionó uno de los métodos de permeación de agentes químicos a través de ropa de protección para proceder a su adaptación al campo de los NM, concretamente el método para determinar la permeación acumulada en materiales al contacto con productos químicos (UNE-EN ISO 19918:2017 y UNE-EN ISO19918:2017/A1:2021) [8 y 9]. Este hecho, unido a la participación directa de los técnicos del CNMP del INSST en los grupos de normalización como vocales y expertos de referencia, hizo posible la estrecha colaboración con las instituciones y profesionales responsables del desarrollo de la norma, los cuales también aprobaron la adaptación que se proponía.

A hand holding a white molecular model against a blue background with bokeh. The molecular model is composed of white spheres of various sizes connected by thin white rods, representing a complex chemical structure. The hand is positioned at the bottom right, with fingers slightly curled as if holding the model. The background is a gradient of blue, with soft, out-of-focus circular light spots (bokeh) scattered throughout. The word "OBJETIVOS" is centered in the middle of the image, overlaid on the molecular model.

OBJETIVOS

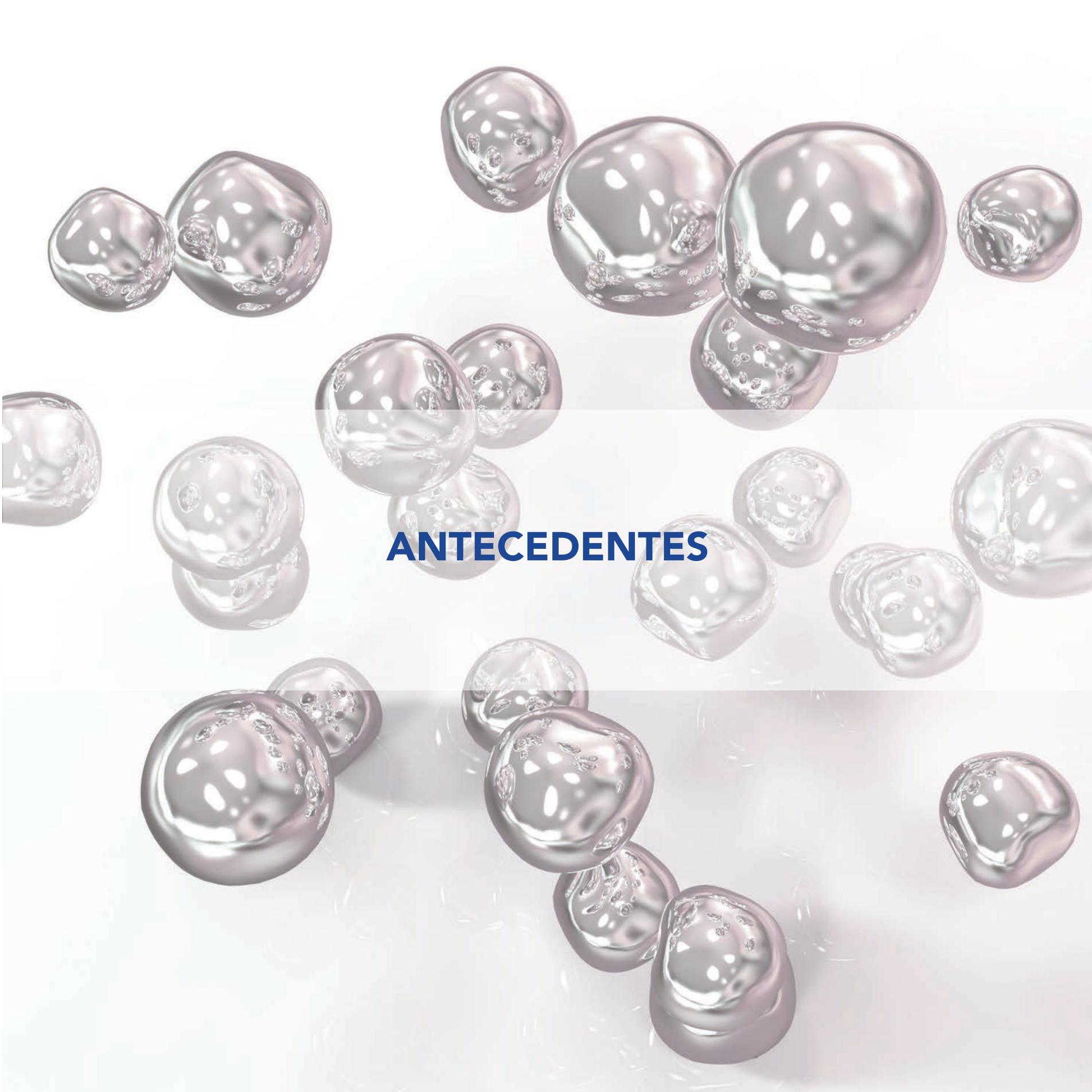
2.1. Objetivo general

El objetivo general de la investigación que aquí se presenta es avanzar en el conocimiento del comportamiento de los equipos de protección individual de protección dérmica frente a las NP.

2.2. Objetivos específicos

Este objetivo general se concreta en dos objetivos específicos:

- En primer lugar, realizar un estudio del estado de arte de la evaluación de la permeación de NP a través de guantes y ropa de protección.
- En segundo lugar, diseñar un método de ensayo para la evaluación de la permeación de materiales de protección dérmica frente a las NP y probarlo experimentalmente.



ANTECEDENTES

El origen del presente trabajo se remonta al último trimestre de 2013, fecha en la que arranca el Proyecto Life NanoRISK - Best Practices Effectiveness, Prevention and Protection Measures for Control of Risk Posed by Engineered Nanomaterials (LIFE12 ENV/ES/178) (véase la figura 3.1). En dicho proyecto se abordaba, a lo largo de tres años, el estudio de medidas de control de la exposición a NM y de protección del medioambiente y de las personas en el trabajo, tanto colectivas como individuales, evaluando además su eficacia.

Entre las medidas de control de la exposición en el ámbito laboral a los NM y dentro de la protección individual, se incluía la definición y el desarrollo de métodos y protocolos de ensayo para la evaluación de la eficacia de los equipos de protección individual frente a las NP. En concreto, se abordaba el estudio de equipos filtrantes de protección respiratoria y de ropa y guantes de protección ante la exposición por vía dérmica.

En este contexto se fue concretando y desarrollando la investigación descrita en el presente documento que, si bien incorpora parte del estudio que en el proyecto NanoRisk se llevó a cabo, lo circunscribe al ámbito de la ropa y los guantes de protección y profundiza en la realización de un mayor número y diversidad de ensayos experimentales, así como en el estudio de los resultados.

Como punto de partida de los trabajos se realizó una revisión bibliográfica sobre la evaluación de la eficacia de los guantes y la ropa de protección frente a la permeación de las NP a fin de recopilar la información disponible en la literatura científica.

Los criterios de inclusión de los estudios a revisar fueron estudios realizados sobre guantes o ropa de protección y estudios que evaluaran la permeación de NP a través de equipos de protección.

Por otro lado, los criterios de exclusión fueron investigaciones que no correspondieran con estudios de permeación o penetración, que no se realizasen con NP o que se refiriesen a equipos o materiales distintos de los guantes o la ropa de protección. Además, se rechazaron los artículos escritos en idioma distinto del español, inglés o francés.

Cuando se establecieron estos criterios, los estudios se agruparon para su análisis por tipo de EPI y los textos sobre los guantes y la ropa se analizaron por separado. Se incluyeron todas las publicaciones que se encontraron en las bases de datos, sin establecer un límite temporal.

Se realizó una búsqueda sistemática de la literatura científica en diferentes bases de datos internacionales (Scopus, Web of Science y Dialnet), nacionales y locales (InDICES-CSIC, idus y FAMA), así como en las bases de datos de la Biblioteca del INSST. Las palabras clave utilizadas para la búsqueda fueron NP más guante (o ropa de protección) más permeación, así como combinaciones de ellas que incluían total o parcialmente estas palabras clave. Las palabras clave se utilizaron en español y en inglés.

Los resultados de la búsqueda sistemática realizada revelaron que la evaluación de la capacidad de protección de los guantes y la ropa de protección frente las NP fue examinada por primera vez por Golanski en 2010



With the financial support of the
European Commission

LIFE12 ENV/ES/000178

Figura 3.1. Logotipos del proyecto NanoRisk y de la financiación a través del Programa Life

[10], quien realizó pruebas de permeación con guantes de nitrilo, látex y neopreno y con materiales de ropa de protección tejidos y no tejidos. En las pruebas se generaron NP de grafito, platino (Pt) y dióxido de titanio (TiO₂) aerotransportadas, de 10 a 40 nm de diámetro, en un banco de ensayo sin un flujo de aire significativo, de manera que se estableciera un régimen de difusión. Los resultados mostraron una buena eficacia de los guantes al paso de NP de Pt y TiO₂ y que los materiales no tejidos resultan mucho más eficaces frente a las mismas NP que el algodón o el polipropileno.

Un año después, Park [11] estudió el paso de NP de plata (diámetro medio de 50 nm) a través de guantes de nitrilo y de látex y a través de materiales de ropa de protección de algodón y de poliéster, usando un enfoque experimental similar. Concluyó que no había permeación de la NP a través de las muestras de guantes escogidas, mientras que sí la hubo en el caso de la ropa de protección. Estos estudios se llevaron a cabo únicamente con flujo de NP a bajo caudal (1 ± 0,2 l/min), sin deformaciones mecánicas dinámicas en los materiales ensayados.

En el año 2013, Vinches [12] realizó un estudio para evaluar la resistencia de los guantes y la ropa de protección frente a las NP en condiciones que simularan el uso en el puesto de trabajo, utilizando como muestras guantes de nitrilo (100 µm de espesor) y de butilo (700 µm de espesor), así como ropa de algodón y poliéster tejido y muestras de ropa no tejidas de poliolefina. En estos ensayos los materiales se colocaron en contacto con TiO₂ de un tamaño medio de partícula de 15 nm en forma de polvo y en soluciones coloidales, mientras que simultáneamente se realizaban deformaciones mecánicas sobre las muestras. Los resultados mostraron que las NP penetraron a través de los materiales tras un tiempo prolongado de realización de las deformaciones o cuando las NP se presentaron en soluciones coloidales. La penetración fue atribuida en parte a los cambios físicos que las deformaciones repetidas podían provocar en las muestras ensayadas.

En 2015 y 2017 y continuando con sus estudios, Vinches [13 y 14] analizó en sendos estudios los mecanismos de penetración de las NP a través de

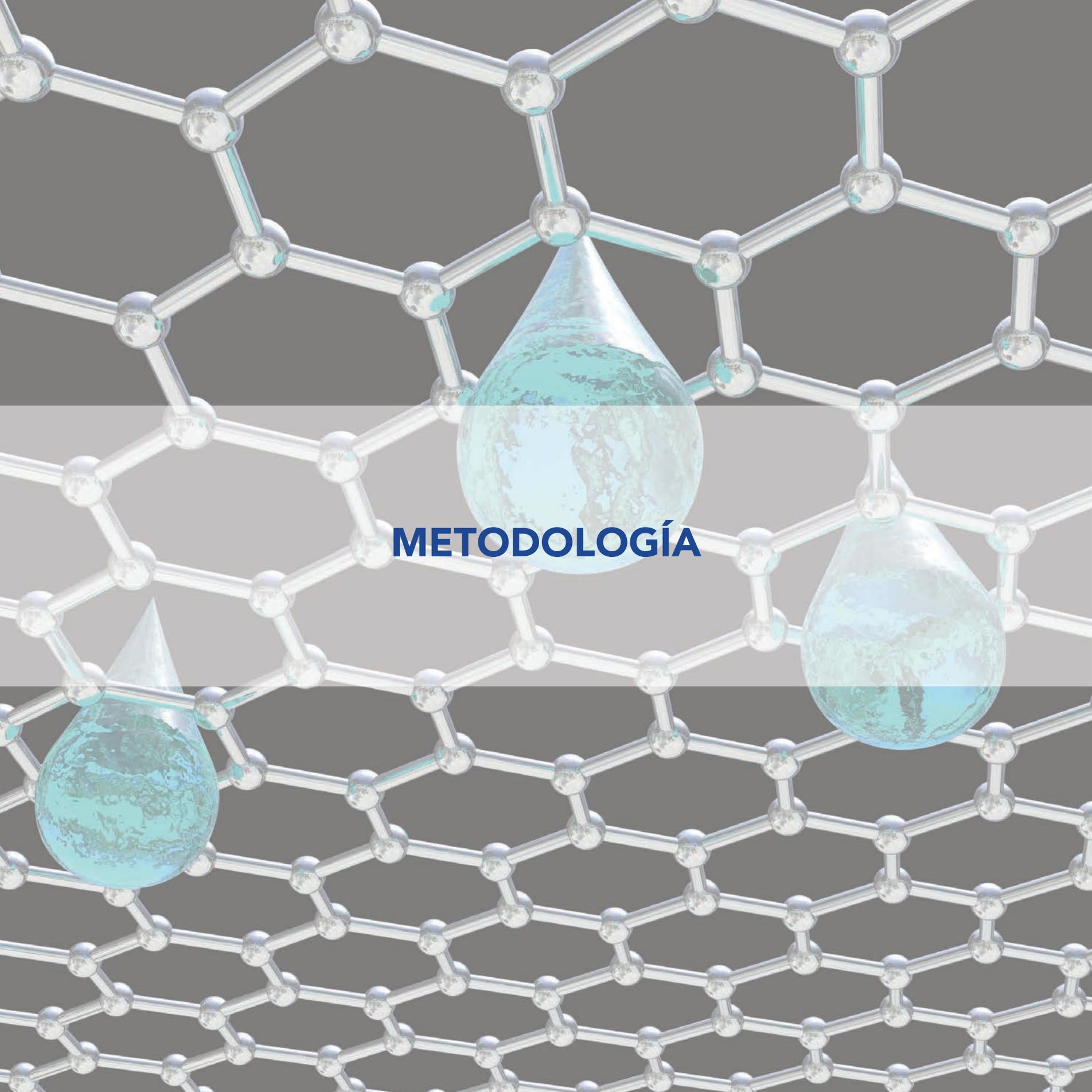
guantes de nitrilo de 73 μm y 117 μm de espesor medio, utilizando como agente químico de ensayo dos tamaños de NP esféricas de oro, 5 y 50 nm, en suspensión acuosa (Au-5 y Au-50). Además, se simuló las condiciones de uso en el puesto de trabajo, aplicando deformaciones mecánicas al material y poniéndolo en contacto por su cara interna con una solución fisiológica que simulara (en composición y temperatura) el contacto con la piel y el sudor humanos. Los resultados obtenidos fueron diferentes dependiendo del tamaño de las NP y también dependiendo del lote de guantes. De hecho, en contraste con las partículas Au-50, las Au-5 parecieron penetrar a través de guantes de nitrilo después de 3 horas de deformaciones mecánicas, pero cuando los guantes se tomaron de una segunda caja (de un lote diferente), no se observó penetración para ninguno de los dos tamaños de partículas de oro. Estos resultados pusieron de relieve para los autores dos grandes desafíos vinculados con este tipo de estudios: el primero, era entender los parámetros externos que pueden influir en la penetración de las NP a través de los guantes y el segundo, era considerar la variabilidad de la composición química de los guantes. En su opinión, esta composición química todavía no estaba bien controlada en el proceso de fabricación. Para concluir, los autores percibían a partir de los resultados mucha incertidumbre acerca de la efectividad de los guantes contra NP en soluciones acuosas y consideraban que se necesitaba más investigación.

Por su parte, Ben-Salah evaluó en 2016 [15] la eficacia del material de cinco tipos de ropa de protección química contra nanoaerosoles y aerosoles por debajo de 1 μm al someterlos a deformaciones mecánicas. Los resultados del estudio mostraron que las diferentes telas no tejidas proporcionaron casi la misma eficacia, superior al 99% (nivel de penetración <1%), mientras que una de las telas no tejidas presentó un nivel de penetración de alrededor del 8,5%. La otra tela tejida tuvo un nivel de penetración total de alrededor del 50%. Pudo comprobar que en toda la ropa de protección ensayada el diseño y el proceso de fabricación del material juegan un papel importante en la eficacia de filtración de las NP.

Finalmente, en 2017, Vinches [16] estudió en los trajes completos la penetración a través de las costuras y cremalleras, concluyendo que el nivel de penetración varía significativamente según el diseño de las costuras (hasta un 90%) y la existencia de tiras cubriendo las cremalleras.

Como resumen de lo expuesto, los estudios realizados en guantes han demostrado una posible penetración de NP a su través cuando se someten a deformaciones mecánicas durante un período de tiempo, a diferencia de las muestras que han sido expuestas solo a condiciones estáticas en las que no se observa penetración. Además, las NP en solución acuosa han presentado más permeación que las NP sólidas.

Por su parte, los estudios en ropa de protección han concluido que los materiales no tejidos ofrecen mayor resistencia al paso de NP que los tejidos.

The image features a complex 3D molecular lattice structure composed of numerous interconnected spheres and rods, creating a hexagonal grid pattern. Three glowing blue globes, resembling Earth, are positioned within the lattice. One globe is centrally located in the upper half, while two others are positioned in the lower half, one on the left and one on the right. The word "METODOLOGÍA" is written in a bold, blue, sans-serif font across the center of the image, overlapping the central globe and the lattice structure.

METODOLOGÍA

4.1. Especificación técnica para la investigación

La especificación técnica utilizada para el desarrollo de la investigación ha sido la norma UNE-EN ISO 19918. Esta norma se seleccionó teniendo en cuenta que, para el objeto de estudio de la presente investigación, medir la resistencia del paso de NP a través de la ropa y los guantes de protección, es necesario un método de ensayo que cumpla dos requisitos:

- que permita medir la permeación a través de materiales como elastómeros, polímeros o telas no tejidas (conocidas como “tejidos no tejidos”), ya que de entrada se descartaría el uso en el ámbito laboral de cualquier material con discontinuidades;
- que permita ser aplicado a agentes químicos sólidos, en forma de partícula nanométrica, bien en aire, bien en suspensión líquida.

La norma UNE-EN ISO 19918 cumple ambos requisitos, como así se indica en la introducción y el alcance del texto, donde se afirma que el objetivo de la norma es evaluar la efectividad de los materiales frente a la permeación de productos químicos sólidos y líquidos con baja presión de vapor (menos de 133.322 Pa a 25 °C) o baja solubilidad (insolubilidad en agua u otros líquidos comúnmente utilizados como medio colector en los ensayos de permeación).

El método de ensayo recogido en esta norma permite medir la permeación acumulada en condiciones estáticas, es decir, la cantidad de producto químico que ha permeado a través del material al cabo del tiempo de ensayo. A diferencia de otros métodos, no ofrece una medida del tiempo de paso, esto es, del tiempo que tarda en producirse dicha permeación.

En la norma UNE-EN ISO 19918, compuesta por su versión inicial del año 2017 y su modificación del año 2021, se recogen los equipos y materiales necesarios, las condiciones de ensayo y el desarrollo del procedimiento en el laboratorio. Todas estas cuestiones han sido analizadas y adaptadas al ámbito de aplicación de la presente investigación.

Cabe resaltar la experiencia con la que el CNMP contaba en la realización del ensayo de permeación acumulada de la norma UNE-EN ISO 19918, ya que participó en la validación del método aplicado a la disolución de un producto fitosanitario durante los pasos previos a la publicación de la norma de ensayo.

4.2. Descripción de la instalación experimental

Como se ha comentado, los ensayos se llevaron a cabo en las instalaciones del CNMP, concretamente en el Laboratorio Químico de la Unidad Técnica de Ropa y Guantes de Protección, encuadrada en el Departamento de Equipos de Protección Individual.

Dentro del laboratorio se dispuso lo necesario para llevar a cabo los ensayos en condiciones de seguridad:

- Vitrina de gases de recirculación sin conducto.

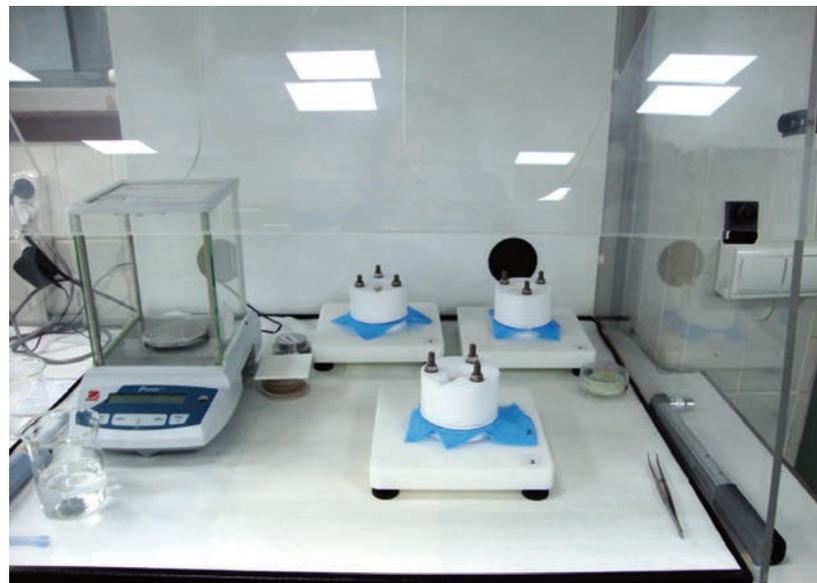


Figura 4.1 Vista frontal de la vitrina de gases con el material de trabajo dispuesto

- Equipos de protección para los analistas.
- Material de laboratorio necesario para la realización del ensayo.

La determinación analítica posterior, una vez realizado el ensayo y la extracción, se llevó a cabo por parte de los laboratorios de Microscopía y Radioisótopos del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Vitrina de gases:

El puesto principal de trabajo se localizó en una vitrina de gases de recirculación sin conducto, adecuada para trabajos con agentes químicos y vapores orgánicos y ácidos (véase la figura 4.1).

Equipos de protección:

Los técnicos desarrollaron su trabajo con doble guante desechable de protección química de nitrilo para protección de las manos, gafas de protección de montura universal para evitar el contacto directo mano-ojo y bata de laboratorio con protección frente a productos químicos Tipo 6.

Material de laboratorio:

El material de laboratorio necesario para la realización del ensayo se describe a continuación.

- Micropipeta con capacidad y resolución suficientes para pipetear (1,00 ± 0,05) ml.
- Pipetas con capacidad para 1 y 20 ml.
- Matraces aforados con capacidades de 100, 250 y 500 ml.
- Vaso de precipitado.
- Balanza con una precisión mínima de 0,001 g.

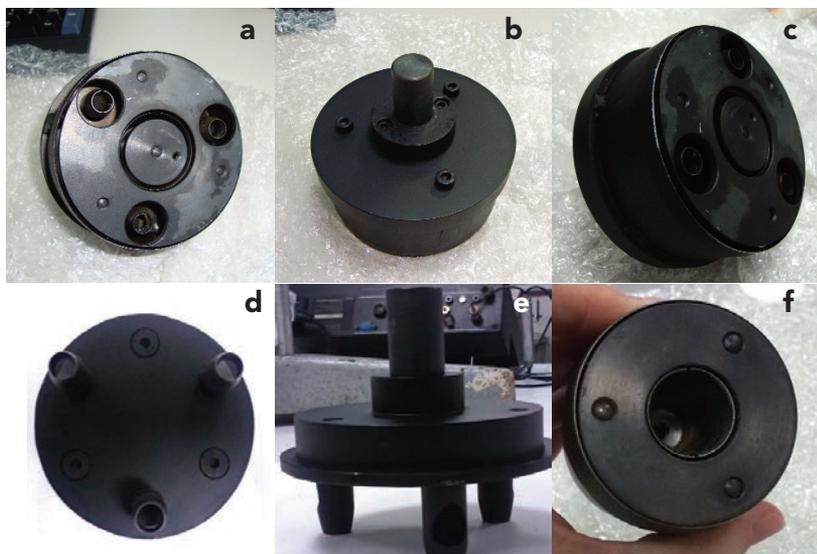


Figura 4.2 Troqueles: a, b y c. Vistas del troquel para juntas. d y e. Vistas del troquel para muestras de ensayo. f. Troquel para discos colectores.

- Pinzas para manipular el disco colector y retirar la parte central precortada una vez terminado el ensayo para la extracción posterior.
- Cronómetro con precisión mínima de 0,2 s.
- Llave dinamométrica para realizar el apriete de las tuercas de los pernos de forma homogénea y con una fuerza en un rango entre 4 y 6 Nm.
- Recipientes para la extracción del disco colector, herméticos, resistentes a los productos químicos de ensayo y de boca ancha (con abertura mínima de 25 mm).
- Viales herméticos para almacenar el extracto.
- Agitador con capacidad de giro de $(1,7 \pm 0,2)$ s⁻¹ o (102 ± 12) rpm.
- Sistema de medida y registro de las condiciones ambientales.
- Cámara climática para el acondicionamiento de las muestras del material de ensayo.
- Troqueladora y troqueles. Se encontró recomendable (con objeto de agilizar el trabajo) disponer de troqueles (véase la figura 4.2) para realizar los taladros en el material a ensayar, fabricar las juntas a partir de silicona o teflón y cortar los discos colectores.

4.3. Descripción del método

4.3.1. Principio del ensayo

El ensayo consiste en hacer entrar en contacto el agente químico experimental con la cara externa del material a ensayar, colocado horizontalmente en la celda de ensayo, mientras que por la cara interna (debajo del material) se coloca un disco colector que retendrá la cantidad de



Figura 4.3 Vista de la celda de ensayo montada

agente químico que consiga permear a través del material ensayado (véanse las figuras 4.3 y 4.4). Pasado el tiempo de ensayo estipulado, se desmonta el conjunto, retirando el agente químico del contacto con el material ensayado y tomando el disco colector para su posterior tratamiento (extracción y análisis cuantitativo). Con los datos obtenidos de la retención de agente químico en el disco se calculará la permeación acumulada.

Permaneciendo fiel a este principio de ensayo y sobre la base de la especificación técnica de la norma UNE-EN ISO 19918, ha sido necesario adaptar el método de ensayo por los siguientes motivos:

- Las sustancias de ensayo utilizadas, distintas a la empleada en la norma.
- El objeto de la investigación, centrado en la permeación de sustancias sólidas (partículas) y la capacidad de los materiales para impedirla. Esto hace necesario no solo analizar el disco colector, sino los materiales que conforman los EPI a fin de determinar el grado de penetración de las NP en ellos.

4.3.2. Equipos y fungibles

Además de los equipos de laboratorio descritos anteriormente, habituales y comunes a otras experimentaciones, específicamente para la realización del ensayo son necesarios los siguientes equipos y materiales:

- Celda de permeación. La celda de permeación consta de una base y un cilindro que se ensamblan con tres pernos para formar una celda, como se puede ver en la figura 4.4.

Tanto el centro de la base como la superficie inferior del cilindro tienen una pequeña elevación para mejorar el contacto entre las dos superficies. El disco colector, el material a ensayar y la junta se colocan entre

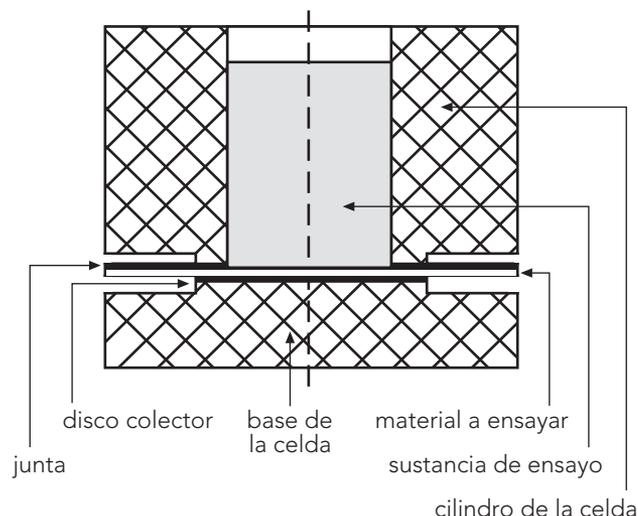


Figura 4.4 Detalle de la celda de permeación (sección longitudinal) (UNE-EN ISO 19918)

la base y el cilindro, en ese orden, de abajo a arriba y de modo que la superficie interior del material a ensayar esté en contacto con el disco colector mientras que la superficie externa quede hacia el lado que mira al cilindro. Las dos piezas se unen firmemente con tres pernos. Además, la superficie superior del cilindro tiene una acanaladura para facilitar el drenaje del agente químico de ensayo.

- Disco colector. El disco colector es el medio sólido de recolección, un círculo hecho de papel absorbente (la norma recomienda la marca Benchkote® Plus), con un diámetro de (50 ± 1) mm y con el centro precortado (unido solo por dos puntos) formando una corona circular de $(20,0 \pm 0,5)$ mm de diámetro (véase la figura 4.5).
- Junta. La junta es de silicona, teflón u otro material apropiado, con $(90,0 \pm 0,1)$ mm de diámetro exterior y $(35,0 \pm 0,1)$ mm de diámetro interno y con agujeros para los pernos.
- Sustancia de ensayo. La sustancia de ensayo es una suspensión líquida de NP (a diferencia de la indicada en el método recogido en la norma).

En la experimentación llevada a cabo se han empleado tres suspensiones (véase la figura 4.6) cuyas características se presentan en la tabla 4.1. Las suspensiones fueron aportadas por la empresa Avanzare Innovación Tecnológica, S.L., miembro del equipo de trabajo, al igual

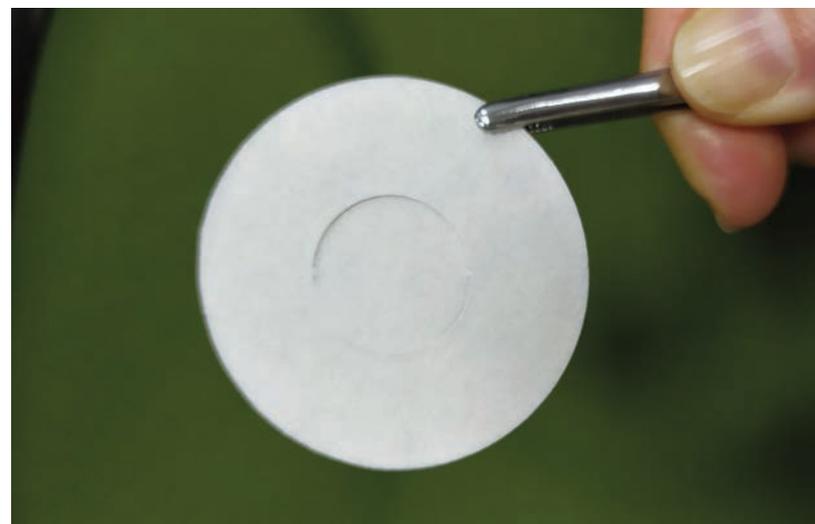


Figura 4.5 Disco colector

que el INSST, en el proyecto NanoRisk, y están constituidas por NP de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂) y sílice (SiO₂). Estas NP se seleccionaron para la experimentación por el gran número de aplicaciones que tienen, lo que las lleva a estar muy presentes en la industria y, por tanto, a afectar potencialmente a un gran número de personas en el ámbito laboral.

Asimismo, se utilizaron tres disoluciones adicionales (véase la figura 4.6) correspondientes a los blancos de cada una de las suspensiones de NP mencionadas y consistentes en la matriz de cada una de ellas.

- Sustancia para el pretratamiento del disco colector. Esta sustancia debe ser idéntica a la matriz de la suspensión de NP utilizada.
- Sustancia para la extracción de la sustancia de ensayo del disco colector. Es una disolución de ácido clorhídrico al 10% (v/v).
- Papel absorbente. Se dispondrá de cuadrados de papel absorbente de 80 mm x 80 mm. La norma recomienda la marca Benchkote® Plus.
- Masas. Deben estar hechas de aluminio, latón u otro metal
 - Masa de (200 ± 2) g con base plana de (60 ± 1) mm de diámetro.
 - Masa de (100 ± 1) g con base plana y diámetro tal que pueda ser introducida en el hueco interno del cilindro de la celda de ensayo.

Tabla 4.1
Suspensiones de NP utilizadas como sustancia de ensayo

Código de etiquetado de la suspensión	Tipo de nanopartícula	Concentración	Tamaño de partícula	Matriz	Comentarios
SYCn191	ZnO	≈0,7 %	45-56 nm	Agua	56 nm (D99)
SYTD074	TiO ₂	≈4,8 %	48-72 nm	Agua	72nm (D100)
SYOS077	SiO ₂	≈1,6 %	81-92 nm	Agua / Etanol / Amoniac	92 nm (D85)

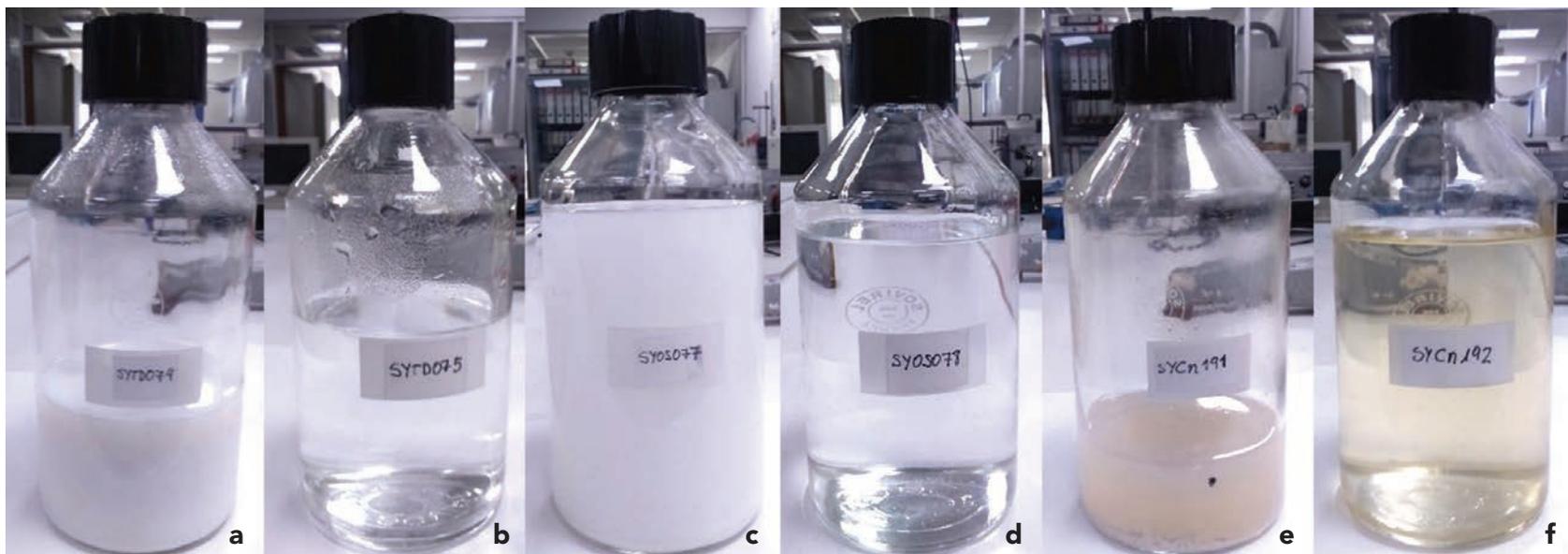


Figura 4.6 Suspensiones de NP. a. Óxido de zinc (ZnO). b. Blanco óxido de zinc. c. Dióxido de titanio (TiO_2). d. Blanco dióxido de titanio. e. Sílice (SiO_2). f. Blanco de sílice.

4.3.3. Procedimiento de ensayo

En primer lugar, se prepara la sustancia de ensayo. En función de la naturaleza de la sustancia química utilizada se procederá a su acondicionamiento previo por dilución, agitación, etc. En el caso de las suspensiones de NP empleadas en esta investigación, deben ser agitadas previamente a fin de homogeneizar la mezcla. Siguiendo las indicaciones de la empresa suministradora y fabricante de las mismas, se mantuvieron en agitación a 125 rpm, desde una hora antes de su uso hasta el momento de ser utilizadas, continuando posteriormente con la agitación.

Seguidamente, se prepara el material a ensayar. Se toman 3 muestras de cada material a ensayar cortando cada muestra con un diámetro mínimo de 56 mm para garantizar que cubra toda la superficie de la celda. Se pueden cortar como círculos o cuadrados que se extiendan más allá del borde del diámetro exterior de 90 mm. Es preferible dejar que la muestra

se extienda más allá del borde, especialmente para materiales en los que la superficie promueve la absorción.

Se usa la perforadora o el troquel para hacer 3 agujeros a las muestras en los que tendrán que coincidir los 3 tornillos de la celda de permeación.

Debe realizarse el acondicionamiento de las muestras como mínimo 12 horas antes de comenzar el ensayo a $(23 \pm 3)^\circ C$ de temperatura y humedad relativa del 50 %. El ensayo se realizará posteriormente en las mismas condiciones de temperatura. Si el acondicionamiento de las muestras no se va a hacer en el mismo lugar donde se hará el ensayo, se debe realizar este último dentro de los 10 minutos siguientes a la retirada de las muestras de la atmósfera de acondicionamiento.

Una vez preparadas la sustancia de ensayo y las muestras de material, se pasa a la realización del ensayo en sí, comenzando por el montaje de la celda.

Para el montaje de la celda se realiza en primer lugar el pretratamiento del disco colector. Para ello, se coloca un disco con la parte absorbente hacia arriba en la balanza sobre un vidrio de reloj, anotando el peso (véase la figura 4.7 a). Dejando el disco absorbente sobre la misma balanza, se reparte con la micropipeta por toda la superficie del mismo 1 ml de sustancia igual a la matriz de la suspensión a emplear (agua destilada o mezcla de agua, etanol y amoníaco, según la suspensión empleada), anotando inmediatamente el peso. Se toma rápidamente el disco del vidrio de reloj con ayuda de las pinzas y se coloca con la parte absorbente hacia abajo sobre un cuadrado recortado de papel Benchkote[®] Plus y sobre él el peso de 200 g (véase la figura 4.7 b). En este momento se cronometra 1 minuto. Tras ello, se vuelve a pesar el disco para conocer la diferencia de pesos.

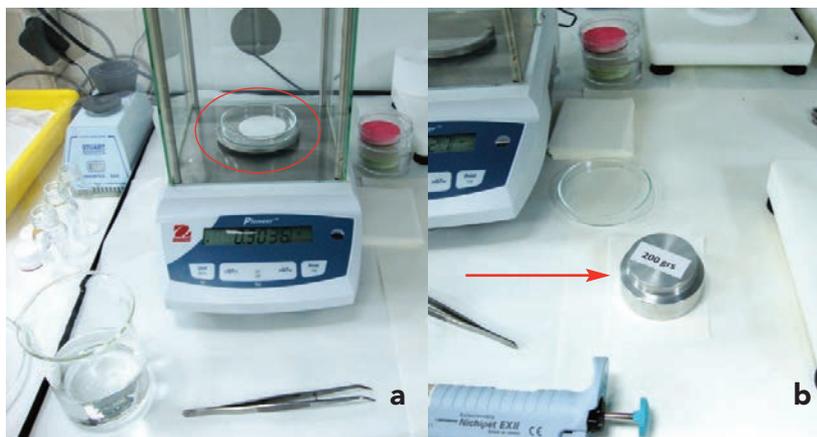


Figura 4.7 Pretratamiento del disco colector



Figura 4.8 Montaje de la celda de ensayo

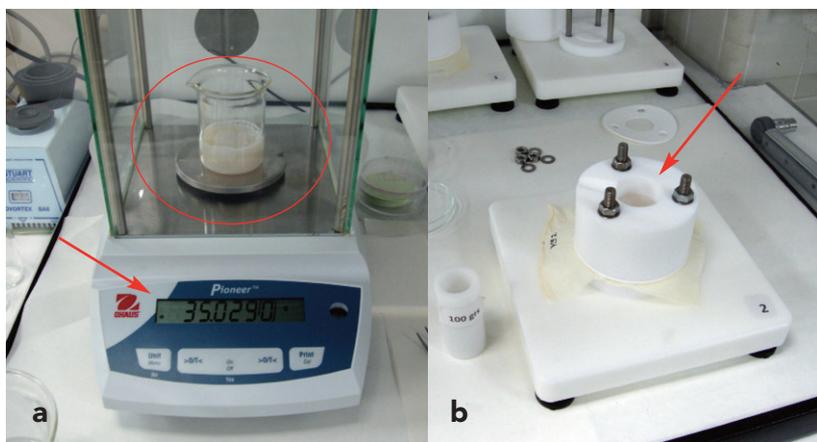


Figura 4.9 Llenado de la celda

Sin pérdida de tiempo se coloca el disco absorbente en el centro de la base de la celda de permeación (con la cara absorbente hacia arriba), se sitúa encima la muestra a ensayar, introduciendo los agujeros previamente realizados por los 3 tornillos, y finalmente se coloca la junta sobre la muestra. Una vez colocados estos tres elementos en la base de la celda, se sitúa en el centro el peso de 100 g (véase la figura 4.8 a) y se coloca la parte superior de la celda. Por último, para cerrar y asegurar el conjunto, se colocan las arandelas (véase la figura 4.8 b) y las tuercas en los 3 tornillos y se aprietan con la llave dinamométrica que previamente se habrá ajustado a 5 Nm (véase la figura 4.8 c).

Terminado el montaje se pesa en la balanza dentro de un vaso de precipitado (35 ± 1) g de la suspensión de NP en cuestión (véase la figura 4.9 a) previamente preparada (agitada para su homogeneización). Se retira el peso de 100 g del centro de la celda y se vierte el contenido del vaso de precipitado en el hueco central de la celda (véase la figura 4.9 b). Debe comprobarse que no existen fugas y, si fuera así, debe desmontarse todo el conjunto y volver a empezar desde el principio.

Se deja el conjunto durante una hora, permaneciendo durante ese tiempo la muestra de material en contacto con la suspensión de NP.

Transcurrido ese tiempo se vacía la celda vertiendo el contenido líquido en un vaso de precipitado (véase la figura 4.10 a). A continuación, se desatornillan las tuercas con la llave dinamométrica y se retiran la parte su-

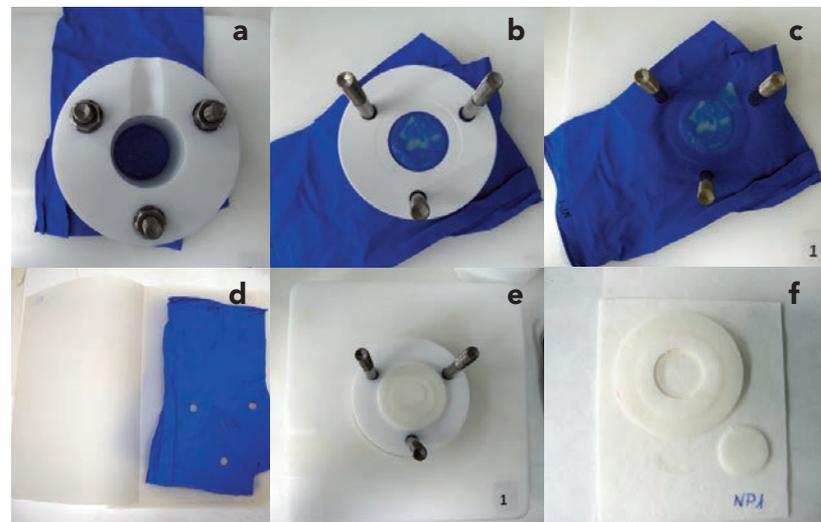


Figura 4.10 Proceso de desmontaje de la celda

perior de la celda y la junta (véase la figura 4.10 b y c). Se toma el material ensayado y se deposita en una superficie limpia para su posterior análisis (véase la figura 4.10 d). Tras ello y, por último, con unas pinzas se retira de la base de la celda el disco absorbente (véase la figura 4.10 e) colocándolo sobre un nuevo cuadrado de papel Benchkote® Plus, separando cuidadosamente a continuación el círculo interior del exterior, al que estaba unido por dos puntos (véase la figura 4.10 f).

Se coloca el círculo de menor tamaño en un recipiente de boca ancha con la parte absorbente hacia abajo. Se toman ($20 \pm 0,05$) ml de ácido clorhídrico al 10% con una pipeta y se vacían en el recipiente de boca ancha encima del disco, cerrando a continuación la tapa. Este recipiente se lleva a agitación durante (30 ± 1) min a una velocidad de ($1,7 \pm 0,2$) s-1 o de (102 ± 12) rpm.

Una vez que ha pasado el tiempo de agitación se retira una alícuota del extracto resultante para su análisis posterior (unos 10 ml).

Estos mismos pasos se repiten con las otras dos muestras del material, hasta completar las tres probetas ensayadas requeridas por el método.



Figura 4.11 Microscopio Electrónico Dual BEAM (FIB-SEM) ZEISS AURIGA.

4.3.4. Técnicas analíticas

4.3.4.1. Microscopía electrónica SEM

La técnica analítica de Microscopía electrónica de barrido o Scanning Electron Microscopy (SEM) se ha empleado para analizar las muestras de guantes y ropa una vez ensayadas, a fin de determinar si ha habido migración de NP a través del material.

Su característica principal es que utiliza un haz de electrones, en lugar de un haz de luz (fotones, como la microscopía óptica), para formar una imagen. El haz de electrones incide en la muestra a analizar haciendo un barrido en los ejes X e Y. Al llegar a la superficie del material, los electrones son dispersados y colectados por un dispersor de electrones que transforma esta información en microfías.

La interacción entre un haz de electrones con un potencial de aceleración muy alto (50-30 Kv) produce una respuesta de la muestra que se traduce en electrones secundarios (SE), electrones retrodifundidos (BSE), radiación X y otros. Recoger la información que dan los electrones SE y BSE permite obtener una imagen topográfica (tridimensional) producida por el rastreo del haz de electrones sobre la muestra, mientras que en el caso de la Radiación X ayudará a conocer la composición elemental de la muestra.

El objetivo del análisis en el equipo era observar un corte transversal de la muestra, para verificar visualmente si se había producido migración de NP y determinar el gradiente en caso afirmativo, todo ello de forma cualitativa.

El equipo empleado en esta investigación ha sido el Microscopio Electrónico Dual BEAM (FIB-SEM) ZEISS AURIGA (véase la figura 4.11), de la unidad de Microscopía del CITIUS. Este equipo es un Microscopio electrónico de barrido con columna de iones que permite estudiar muestras de muy diferente naturaleza, incluyendo muestras eléctricamente aislantes (a diferencia de otros microscopios SEM). Además, puede obtener imágenes topográficas y de composición de la muestra, incluyendo las posibles NP

que hayan podido permear a través de la muestra de estudio. Estas características han resultado fundamentales para la presente investigación, ya que, por un lado, las muestras de partida eran aislantes y, por otro, resultaba necesario conocer hasta qué punto iban a difundirse las NP a través del material. Junto con lo anterior, fue muy útil la capacidad del equipo de realizar en la muestra cortes a nivel microscópico y de adquirir imágenes manteniendo las muestras a temperaturas inferiores a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una vez ensayadas, fue necesario preparar las muestras para su análisis en el microscopio AURIGA. Se realizaron dos tipos de tratamientos: el primero de ellos consistió en la criogenización de la muestra para poder fracturarla sin necesidad de emplear ningún elemento de corte. Así se conseguía no arrastrar las NP depositadas en la superficie al interior de la muestra. El otro tratamiento consistió en la limpieza de la superficie de la muestra para eliminar los depósitos y poder realizar un corte para obtener una superficie de observación lisa.

4.3.4.2. Espectrometría de masas de plasma (ICP-MS)

La técnica analítica de espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se ha empleado para el análisis de los extractos obtenidos de la parte central del disco colector situado debajo de la muestra ensayada. Así, mediante este análisis cuantitativo de ultra trazas se pretende determinar, en primer lugar, si ha habido paso de NP a través del material y, en segundo lugar, cuantificar dicho paso.

Esta técnica es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

El equipo empleado (véase la figura 4.12) ha sido el Espectrómetro Atómico de Masas ICP-MS/MS AGILENT 8800, de la unidad de Radioisótopos del CITIUS. Este equipo es un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo.



Figura 4.12 Espectrómetro atómico de masas ICP-MS/MS AGILENT 8800

polo y se encuentra ubicado en el Laboratorio de análisis isotópico. Es un espectrómetro atómico de masas que cuantifica directamente la concentración de los isótopos de interés, sean éstos estables o radiactivos. Para ello, se introduce la muestra (en este caso en forma líquida) en un plasma de argón que vaporiza las gotas y rompe los enlaces, y en el que los átomos presentes en la muestra se ionizan debido a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia y posteriormente se separan de acuerdo con su masa (en realidad, a su cociente masa/carga), por medio de un cuadrupolo. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra. Debido a la alta eficiencia de ionización del plasma y las buenas características del detector, el equipo es capaz de analizar elementos e isótopos a niveles de traza o ultra traza (rangos inferiores a ppm-ppt).

4.4. Materiales estudiados

4.4.1. Guantes de protección

Se han evaluado los materiales poliméricos más comunes dentro de los guantes de protección química del mercado, con el fin de que los resul-

tados reflejen el comportamiento que los usuarios pueden esperar en relación con la protección de las manos ante el contacto con NP.

Se han ensayado cuatro tipos de materiales y uno de ellos en dos espesores diferentes, lo que hace un total de cinco tipos de muestras distintas, todas ellas provenientes de guantes certificados como EPI:

- Nitrilo (Acrido-Nitrilo-Butadieno) de espesor $0,13 \pm 0,02$ mm (en la palma).
- Nitrilo (Acrido-Nitrilo-Butadieno) de espesor $0,24 \pm 0,02$ mm (en la palma).
- Látex natural.
- Policloruro de Vinilo (PVC) sintético.
- Butilo.

Los guantes ensayados fueron proporcionados por la empresa Celulosas Vascas, S.L. A continuación, en la tabla 4.2 se describen los modelos ensayados y sus principales características.

Tabla 4.2
Identificación y características de los guantes ensayados

Guante	Características principales	Protección	Normativa	Uso y aplicaciones recomendadas por el fabricante
1. Guante de nitrilo sin polvo, no estéril, marca AachenFortis, azul 	- Espesor (mm): 0.10 ± 0.02 en puño, 0.13 ± 0.02 en palma y 0.19 ± 0.02 en dedos. - AQL: 1.0 - Fabricado con Nitrilo (Acrido Nitrilo-Butadieno) de color azul. - Exento de látex de caucho natural, carbamatos, tiuranos, tiazoles y otros residuos no volátiles. - Superficie interna lisa y clorinada. - Superficie externa lisa en puño y palma, y texturada en la punta de los dedos.	- Riesgos biológicos: bacterias, hongos y virus. - Riesgos químicos Tipo B: metanol, hidróxido sódico (40%), ácido sulfúrico (96%), n-heptano, peróxido de hidrógeno (30%) y formaldehído (37%). - Fármacos de quimioterapia (citostáticos): 18 sustancias.	- Reglamento (UE) 425/2016, equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN 420:2003 + A1:2009, guantes de protección. - EN-ISO 374-1:2016/A1:2018, guantes químicos. - EN 374-2:2016, penetración. - EN 16523-1:2015, permeabilidad. - EN 374-4:2013, degradación. - EN-ISO 374-5:2016, guantes microorganismos. - ASTM F 1671, Penetración viral. - ASTM D 6978-05, test de citostáticos.	- Industria de la alimentación, talleres de automoción, laboratorios, atestados, limpieza, etc., (manejo de aceites, grasas, disolventes o productos químicos). - Apto para contacto con alimentos (excepto ácidos). - Ámbito sanitario: protección del paciente y el usuario frente a riesgos biológicos y químicos, examen y exploración de pacientes, extracciones de muestras biológicas y analíticas, manejo de citostáticos, limpieza y manipulación de instrumental.
2. Guante de nitrilo sin polvo, no estéril, marca AachenProtec, azul 	- Espesor (mm): 0.16 ± 0.02 en puño, 0.24 ± 0.02 en palma y 0.35 ± 0.02 en dedos. - AQL: 1.0 - Fabricado con Nitrilo (Acrido-Nitrilo-Butadieno) de color azul. - Exento de látex de caucho natural, tiuranos, tiazoles, tioureas, MBTs, ftalatos, etc - Superficie interna lisa y clorinada. - Superficie externa lisa y homogénea, con tratamiento copolímero.	- Riesgos biológicos: bacterias, hongos y virus. - Riesgos químicos Tipo B: metanol, hidróxido sódico (40%), ácido sulfúrico (96%) y n-heptano. - Fármacos de quimioterapia (citostáticos): 14 sustancias.	- Reglamento (UE) 425/2016, equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN 420:2003 + A1:2009, guantes de protección. - EN-ISO 374-1:2016/A1:2018, guantes químicos. - EN 374-2:2016, penetración. - EN 16523-1:2015, permeabilidad. - EN 374-4:2013, degradación. - EN-ISO 374-5:2016, guantes microorganismos. - ASTM F 1671, Penetración viral. - ASTM D 6978-05, test de citostáticos.	- Manejo de productos químicos o abrasivos por tiempo prolongado. - Apto para contacto con alimentos - Apto para ámbito sanitario, doméstico, limpieza y mantenimiento, industria de alimentación, laboratorios, talleres, industrias químicas, etc.

Guante	Características principales	Protección	Normativa	Uso y aplicaciones recomendadas por el fabricante
<p>3. Guante de látex sin polvo, no estéril, marca Aachen</p> 	<p>- Espesor (mm): 0.08 ± 0.02 en puño, 0.10 ± 0.02 en palma y 0.12 ± 0.02 en dedos. - AQL: 1.0 - Fabricado con látex natural de color blanco, sin polvo. - Superficie interna lisa con tratamiento copolímero (Poliuretano). - Superficie externa texturada. - Exento de carbamatos, mercapto-benzotiazoles y tiuranos.</p>	<p>- Riesgos biológicos: bacterias, hongos y virus. - Riesgos químicos Tipo C: metanol, acetona, hidróxido sódico (30% y 40%), ácido sulfúrico (96%) y peróxido de hidrógeno (30%).</p>	<p>- Reglamento (UE) 425/2016 equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN 420:2003 + A1:2009, guantes de protección. - EN-ISO 374-1:2016/A1:2018, guantes químicos. - EN 374-2:2016, penetración. - EN 16523-1:2015, permeabilidad. - EN 374-4:2013, degradación. - EN-ISO 374-5:2016, guantes microorganismos. - ASTM F 1671, Penetración viral.</p>	<p>- Para proteger al paciente y al usuario frente a riesgos químicos y biológicos. Uso preferente en examen y exploración de pacientes, para procedimientos higiénicos, diagnósticos y terapéuticos, en extracciones de muestras biológicas y analíticas, en limpieza y manipulaciones de instrumental y material contaminado o no contaminado. - Apto para contacto con alimentos (excepto ácidos).</p>
<p>4. Guante de vinilo sintético blanco, sin polvo, marca Aachen, no estéril</p> 	<p>- Espesor (mm): 0.08 ± 0.02 en puño, 0.09 ± 0.02 en palma y 0.11 ± 0.02 en dedos. - AQL: 1.0 - Fabricado con Policloruro de Vinilo (PVC) sintético de color blanco. - Exento de látex de caucho natural, carbamatos, tiuranos, tiazoles y otros residuos derivados de la vulcanización del caucho. - Superficie interna lisa, con tratamiento copolímero. - Superficie externa lisa.</p>	<p>- Riesgos biológicos: bacterias, hongos y virus. - Riesgos químicos Tipo B: metanol, acetona, hidróxido sódico (40%), ácido sulfúrico (96%), peróxido de hidrógeno (30%) y formaldehído.</p>	<p>- Reglamento (UE) 425/2016 equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN 420:2003 + A1:2009, guantes de protección. - EN-ISO 374-1:2016/A1:2018, guantes químicos. - EN 374-2:2016, penetración. - EN 16523-1:2015, permeabilidad. - EN 374-4:2013, degradación. - EN-ISO 374-5:2016, guantes microorganismos. - ASTM F 1670, Penetración por sangre sintética. - ASTM F 1671, Penetración viral.</p>	<p>- Apto para contacto con alimentos (excepto grasos). - Para proteger al paciente y al usuario de riesgos biológicos y químicos. Uso preferente en hospitales y centros de salud para examen y exploraciones de pacientes, en extracciones de muestras biológicas y analíticas, en limpieza y manipulaciones de instrumental contaminado y no contaminado. - Uso en laboratorios, industrias químicas, industria de alimentación, etc.</p>
<p>5. Guante de Butilo, sin forro, marca Showa, modelo Best Butyl II 874-09</p> 	<p>- Espesor (mm): 0.36. - AQL: 1.5 - Fabricado con butilo (caucho sintético) de color negro, sin forro y sin revestimiento. - Superficie interna y externa lisa. - Alta resistencia a la permeabilidad a ácidos corrosivos, gases, ésteres, cetonas, productos químicos tóxicos y vapores de agua. Resistente a los disolventes oxigenados y a la mayoría de los productos químicos oxidantes.</p>	<p>- Riesgos biológicos: bacterias y hongos. - Riesgos químicos Tipo B: acetona, acetato de etilo e hidróxido sódico (40%).</p>	<p>- Reglamento (UE) 425/2016 equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN 420:2003 + A1:2009, guantes de protección. - EN-ISO 374-1:2016/A1:2018, guantes químicos. - EN 374-2:2016, penetración. - EN-ISO 374-5:2016, guantes microorganismos.</p>	<p>- Industria química, compuestos de acetona y cetonas, ésteres, compuestos ácidos (incluidos los altamente corrosivos), policía y ejército, protección contra gas mostaza (agentes nerviosos). - Alta resistencia a la penetración de gases y vapor de agua.</p>

4.4.2. Ropa de protección

En cuanto a la ropa de protección, los materiales seleccionados para los ensayos han sido cuatro materiales del tipo tejidos no tejidos, habitualmente utilizados en ropa de protección contra productos químicos y accesibles en el mercado en ropa certificada como EPI, y dos materiales tejidos de características conocidas, uno de ellos proveniente de ropa de protección frente a productos fitosanitarios certificada como EPI. Así, al igual que en el caso de los guantes de protección, los resultados reflejarán el comportamiento que los usuarios podrían esperar en relación con la protección del cuerpo ante el contacto con NP.

Los materiales no tejidos seleccionados ya se habían ensayado en los laboratorios del CNMP con el método de ensayo de la norma usada como referencia técnica en la presente investigación. De este modo se cuenta

con información sobre el comportamiento de estos materiales a la permeación acumulada en contacto con productos fitosanitarios, ensayo para el que fue elaborada la norma.

Se han ensayado cinco materiales de cuatro tipos distintos:

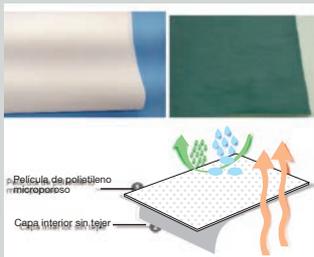
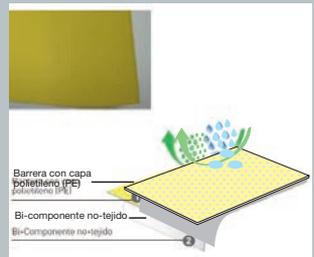
- Dos materiales de dos capas compuestos por una lámina microporosa de polietileno sobre una capa de material sin tejer (Microgard® 2000 white y Microgard® 2000 green), que mostraron comportamientos diferentes ante el ensayo frente a productos fitosanitarios.
- Un material de dos capas compuesto por una capa de polietileno sobre una base de material no tejido (Microgard® 2300).
- Un material multicapa compuesto por láminas de polipropileno y de material no tejido (Microchem® 3000).

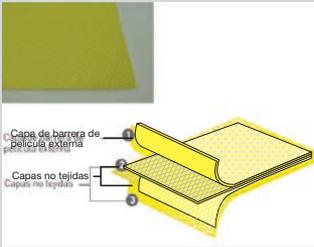
- Un material de lona tejido de una sola capa, que muestra una repelencia del 3,2% con desviación típica 0,9 y una penetración del 7,61% con desviación típica 1,66 en el ensayo frente a productos fitosanitarios [17].
- Un material tejido de una sola capa con acabado repelente, nivel C2 según la norma UNE-EN ISO 27065:2017, que muestra una repelencia

del 93,60% con desviación típica 1,45 y una penetración del 3,84% con desviación típica 1,26 en el ensayo de penetración frente a productos fitosanitarios [17 y 18].

A continuación, en la tabla 4.3 se describen los modelos de ropa de protección cuyos materiales no tejidos han sido ensayados, así como los dos materiales tejidos ensayados y sus principales características.

Tabla 4.3
Identificación y características de los materiales de ropa de protección ensayados

Material	Características principales	Protección	Normativa	Uso y aplicaciones recomendadas por el fabricante
1 y 2. Microgard® 2000 white y Microgard® 2000 green (2)  <p>Esquema de las capas que conforman Microgard® 2000</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricado con una capa de laminado de polipropileno microporoso no tejido sobre una base de material no tejido. - Exento de silicona. - Material permeable al vapor de humedad ("transpirable") y antiestático. - Baja tendencia a soltar fibras. - Repelencia de productos químicos líquidos de baja peligrosidad, protección contra partículas, contra pesticidas y barrera contra agentes biológicos. Hermético a los aerosoles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Riesgos biológicos: resistencia a la penetración de sangre/fluidos bajo presión y patógenos, bacterias del agua, aerosoles contaminados y microbios. - Riesgos químicos Tipo 5-B (partículas) y Tipo 6-B (salpicaduras): repelencia de líquidos y resistencia a la penetración de líquidos (ácido sulfúrico 30%, hidróxido de sodio 10%, o-xileno y butan-1-ol, en ambos casos) y barrera de permeación química (glicerol y doxorrubicina HCL). 	<ul style="list-style-type: none"> - Reglamento (UE) 425/2016, equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN ISO 13982-1:2004 + A1:2010, partículas sólidas (Tipo 5). - EN 13034:2005 + A1:2009, químicos líquidos, protección limitada (Tipo 6). - EN 1073-2:2002, partículas radioactivas. - EN 1149-5:2018, propiedades electrostáticas. - EN 14126:2003, agentes biológicos. - DIN 32781:2010, plaguicidas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Industrias: ciencias de la vida, automotriz, fabricación de metal, procesamiento de alimentos, defensa. - Aplicaciones: limpieza y preparación de salas limpias, soporte y mantenimiento de líneas de soporte, mantenimiento de plantas y maquinarias, servicios veterinarios, agricultura e investigación forense.
3. Microgard® 2300  <p>Esquema de las capas que conforman Microgard® 2300.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricado con una capa de polietileno sobre una base de material no tejido: Polietileno sobre polipropileno bicomponente/polietileno no tejido. - Material antiestático. - Barrera frente a numerosos productos químicos líquidos inorgánicos, incluyendo ácidos y bases, protección de partículas y barrera a los agentes biológicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Riesgos biológicos: resistencia a la penetración de sangre/fluidos bajo presión y patógenos, bacterias del agua, aerosoles contaminados y microbios. - Riesgos químicos Tipo 5-B (partículas) y Tipo 6-B (salpicaduras): repelencia de líquidos y resistencia a la penetración de líquidos (ácido sulfúrico 30%, hidróxido de sodio 10%, o-xileno y butan-1-ol, en ambos casos) y barrera de permeación química (hidróxido sódico (40%) y ácido sulfúrico concentrado). 	<ul style="list-style-type: none"> - Reglamento (UE) 425/2016, equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN ISO 13982-1:2004 + A1:2010, partículas sólidas (Tipo 5). - EN 13034:2005 + A1:2009, químicos líquidos, protección limitada (Tipo 6). - EN 1073-2:2002, partículas radioactivas. - EN 1149-5:2018, propiedades electrostáticas. - EN 14126:2003, agentes biológicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Industrias: petróleo y gas, ciencias de la vida, maquinaria y equipo. - Aplicaciones: descontaminación y reparación medioambiental, montaje y desmontaje de tuberías grandes, transferencia de líquidos y sólidos, ensamble y montaje de componentes, instalaciones de depuración de aguas residuales, fabricación de composites, sectores farmacéuticos.

Material	Características principales	Protección	Normativa	Uso y aplicaciones recomendadas por el fabricante
<p>4. Microchem® 3000</p>  <p>Esquema de las capas que conforman Microchem® 3000.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricado con una capa de polietileno sobre una base multicapa de material no tejido. - Material antiestático. - Barrera frente a sustancias químicas inorgánicas y agentes biológicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Riesgos biológicos: resistencia a penetración de sangre/fluidos bajo presión y patógenos, bacterias del agua, aerosoles contaminados y microbios. - Riesgos químicos Tipo 3-B (líquidos), Tipo 4-B (pulverizaciones) y Tipo 5-B (partículas): Ácido acético, etilenglicol, cloruro férrico (45%), ácido fórmico, hexametilendiisociano, hidracina monohidrato 98%, ácido hidroclórico 37%, ácido hidrofluórico (49%), peróxido de hidrógeno 35%, alcohol isopropílico, mercurio, metanol, nitrobeneno, ácido perclórico 30%, hidróxido sódico (40%), hipoclorito de sodio, ácido sulfúrico (96%), hidróxido tetrametilamonio (20%). 	<ul style="list-style-type: none"> - Reglamento (UE) 425/2016, equipos de protección individual (EPI de Categoría III). - EN 14605:2005 + A1:2009, uniones herméticas a líquidos (tipo 3) o uniones herméticas a pulverizaciones (tipo 4). - EN ISO 13982-1:2004 + A1:2010, partículas sólidas (Tipo 5). - EN 1073-2:2002, partículas radioactivas. - EN 1149-5:2018, propiedades electrostáticas. - EN 14126:2003, agentes biológicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Industrias: química, minería, petróleo y gas, ciencias de la vida, procesamiento de alimentos. - Aplicaciones: transferencia de líquidos y sólidos entre buques, tanques y equipos de procesado; fugas, derrames u otras filtraciones imprevistas; apertura y drenaje de bombas, válvulas o tuberías; carga y descarga de camiones y vehículos; llenado, mezcla y carga de materias primas; inspección de productos; mezcla o carga de sustancias químicas limpieza de plantas y maquinarias.
<p>5. Tela tejida de lona con urdimbre y trama hilados de fibras de extremo abierto.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Composición de fibras algodón - Patrón de tejido - Masa por unidad de superficie 525 g/m² ± 5% - Densidad de urdimbre 28 hilos por cm ± 5 hilos en 5 cm - Densidad de trama 9 hilos por cm ± 4 hilos en 10 cm - Alabeo de masa lineal 85 tex ± 10% - trama masa lineal 263 tex ± 10% - Hilo de urdimbre, estructura y torsión 2 cabos, S 370 t/m ± 10% - Hilo de trama, estructura y torsión 3 capas, S 181 t/m ± 10%; espesor 1,0 ± 0,1 mm - Resistencia a la tracción en urdimbre 1300 N (mínimo) - Resistencia a la tracción en trama 1100 N (mínimo) 	<ul style="list-style-type: none"> - Repelencia: 3,2% (desviación típica 0,9) - Penetración: 7,6% (desviación típica 1,7) 	<ul style="list-style-type: none"> - No especificada. 	<ul style="list-style-type: none"> - No especificadas.
<p>6. Tejido con acabado repelente, nivel C2, proporcionado por TDV Industries.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Artículo Raider + Pick up, color N-pick-up, n° de pieza 1841166. 	<ul style="list-style-type: none"> - Repelencia: 93,6% (desviación típica 1,5) - Penetración: 3,8% (desviación típica 1,3) 	<ul style="list-style-type: none"> - UNE-EN ISO 27065:2017, ropa de protección frente a productos fitosanitarios 	<ul style="list-style-type: none"> - Protección frente a productos fitosanitarios durante su aplicación.

A photograph of a laboratory or cleanroom environment. In the foreground, a person wearing a white protective suit, hood, and mask is shown from the side, holding a white tray. In the background, another person in similar attire is working at a workstation. The scene is brightly lit with overhead fluorescent lights. A semi-transparent blue horizontal band is overlaid across the middle of the image, containing the word "RESULTADOS" in white, bold, uppercase letters.

RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados de la experimentación realizada, incluyendo el método de ensayo empleado (adaptación del original) y los hallazgos para los materiales estudiados.

5.1. Método de ensayo para la medición de la permeación acumulada de nanopartículas a través de materiales

Como se comentó inicialmente, el método de ensayo seguido durante la experimentación es el resultado de adaptar el método descrito en la norma UNE-EN ISO 19918 con el fin de evaluar la resistencia a la permeación de NP a través de los materiales de guantes y ropa de protección. Los cambios introducidos respecto al método original son los siguientes:

- El pretratamiento del filtro colector. En la norma UNE-EN ISO 19918 se indica que debe realizarse un pretratamiento del disco colector para mejorar el contacto entre el disco y la muestra a ensayar y se recomienda utilizar la misma sustancia que se emplea para la extracción de la sustancia de ensayo. Como el método original se usa principalmente para ensayar ropa y guantes de protección frente a productos fitosanitarios, se ha comprobado que disolventes orgánicos como el acetonitrilo son buenas opciones. En la adaptación del método de ensayo y como modificación del mismo, el acondicionamiento del disco para la recogida de las NP se realiza con la misma sustancia que constituya la matriz de la suspensión utilizada como sustancia de ensayo. Se persigue tener a ambos lados del material a ensayar un medio químicamente similar que genere un buen contacto entre disco y muestra y que no actúe con relación a la sustancia de ensayo, es decir, que no favorezca ni obstaculice el paso de las NP ni suponga alteración del material (por ejemplo, degradación) por su naturaleza química.
- El material sometido a ensayo. En la adaptación realizada el material ensayado no se descarta, sino que se reserva para su análisis mediante microscopía SEM. Con ello, además de los datos cuantitativos procedentes del análisis del disco colector, se obtienen imágenes de la sección transversal del material que ofrecen una valoración cualitativa de la permeación que pudiera haberse producido. Este resultado es de gran interés ya que, en caso de no detectarse señales de permeación en el análisis cuantitativo, permite valorar en qué grado las NP han llegado a penetrar en el material estudiado.
- El tratamiento post-ensayo del disco colector. En la norma tomada como base para el método de ensayo el disco colector se sumerge en acetonitrilo para realizar la extracción del producto fitosanitario usado en el ensayo. En esta ocasión, como se persigue detectar el paso de NP que no se podrían recuperar en su totalidad con una extracción, en la adaptación del método se ha optado por digerir el filtro para su posterior análisis. Esta digestión del filtro colector se realiza con una disolución de ácido clorhídrico (HCl) al 10%.
- La técnica empleada para el análisis cuantitativo de la cantidad permeada. En la adaptación del método la técnica empleada para el análisis

cuantitativo del resultado de la digestión del disco colector es la espectrometría de masas de plasma, más adecuada para la determinación de los elementos químicos buscados en el caso del ensayo con NP que las técnicas de análisis propuestas en la norma original (cromatografía gaseosa o cromatografía líquida de alta resolución).

5.2. Permeación de nanopartículas a través de guantes de protección

A continuación, se presentan en sucesivas tablas las imágenes por microscopía SEM de secciones transversales de los guantes estudiados, por un lado, seguidas de los resultados cuantitativos del análisis ICP-MS del filtro colector correspondiente junto con el cálculo de la permeación acumulada en cada caso.

Los resultados se muestran para cada material de guante ensayado y por tipo de partícula en la suspensión de ensayo, incluyendo en todos los casos un blanco (material no ensayado) como referencia.

Las tablas 4.4, 4.6, 4.8, 4.10 y 4.12 recogen las imágenes de secciones transversales de los guantes para cada material ensayado. En la primera y tercera fila de cada tabla aparece enmarcada (rectángulo de contorno blanco) una zona que se muestra en las imágenes de las filas segunda y cuarta, respectivamente. En estas imágenes de las filas pares se muestra en color el agente químico cuyo óxido constituye las NP de la suspensión de ensayo en cada caso. Por último, la superficie exterior del guante se encuentra en la parte inferior de las imágenes y la dirección de la permeación es de la zona inferior a la zona superior de la imagen.

Por su parte, las tablas de resultados cuantitativos (tablas 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 y 4.13) recogen la concentración del agente químico analizado en ng/g para cada muestra de material ensayada, incluyendo el dato de la suspensión de NP original. La primera columna de cada una de estas tablas recoge el agente químico identificado en la determinación analítica para cada una de las muestras indicadas en la segunda columna. Las muestras identificadas como ensayo 1, 2 y 3 corresponden a las tres repeticiones del ensayo que estipula el método. En la penúltima columna se refleja la permeación acumulada correspondiente a cada muestra ensayada y en la última el valor medio para las tres muestras.

La permeación acumulada se calcula para cada muestra ensayada utilizando la siguiente fórmula:

$$P_c = (c \times V) / A$$

donde

P_c es la permeación acumulada, en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, con un decimal

c es la concentración del agente químico en el extracto, en $\mu\text{g}/\text{ml}$

V es el volumen del extracto, en ml

A es el área del disco colector que se ha digerido para la extracción del agente químico, expresada en cm^2

En todos los tipos de guantes estudiados las imágenes SEM del blanco (guantes sin ensayar) muestran en color un punteado uniforme. Este tipo de imágenes con color uniforme, pero en las que no se identifica claramente una zona con color intenso, denotan que no hay concentración del agente químico buscado, es decir, que el agente químico está ausente o prácticamente ausente, al contrario de lo que podría interpretarse. Sucede algo parecido cuando los cortes del material que se está observando al microscopio no son lisos; en estos casos cualquier pequeño relieve podría aparecer de un color más intenso, no siendo fácil la distinción entre relieves en la muestra y concentraciones de agente químico. En los guantes estudiados, tan solo en el caso del blanco correspondiente al Ti (véanse las tablas 4.4 y 4.10) pueden apreciarse coloraciones más intensas, posiblemente debidas al propio pigmento presente en el elastómero.

Analizando las imágenes de los guantes ensayados (véase la fila inferior de las tablas 4.4, 4.6, 4.8 y 4.10), se aprecia claramente en los cortes la presencia de las NP buscadas en la superficie exterior de los guantes, parte que estuvo en contacto directo con la suspensión de ensayo correspondiente (zona inferior de la imagen). Sin embargo, en ninguno de los casos se aprecia gradiente de concentración del agente químico coloreado, resultando estas imágenes en su zona central y superior similares a la imagen del blanco (guante sin ensayar).

Respecto a los datos de la permeación acumulada, se observa un claro patrón en los resultados que muestran una permeación similar por tipo de agente químico independientemente del tipo de material del guante, siendo los valores medios de permeación acumulada para el Zn de 1,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, para el Si de 11,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, mientras que para el Ti no se detecta.

Tabla 4.4
Imágenes SEM de cortes transversales del guante de nitrilo de espesor $0,13 \pm 0,02$ mm.

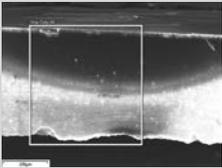
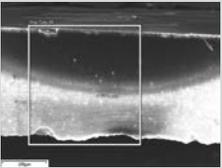
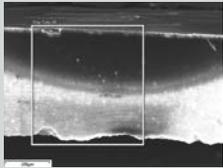
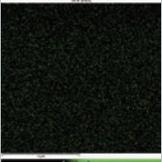
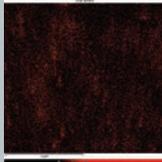
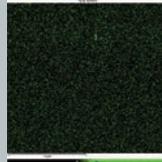
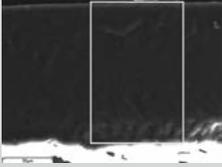
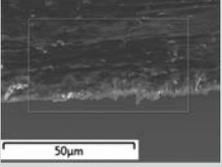
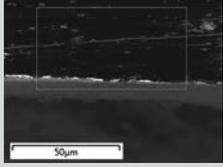
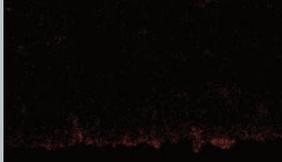
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del guante ensayado			
Sección transversal del guante ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.5
Resultados análisis ICP-MS para el guante de nitrilo de espesor $0,13 \pm 0,02$ mm.

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	0,8
	Ensayo 1	146	3	0,9	
	Ensayo 2	110	20	0,7	
	Ensayo 3	139	3	0,9	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,0
	Ensayo 1	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 2	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 3	<4,3	ND	0,0	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	10,4
	Ensayo 1	1540	40	9,8	
	Ensayo 2	1680	40	10,7	
	Ensayo 3	1670	50	10,6	

Tabla 4.6
Imágenes SEM de cortes transversales del guante de nitrilo de espesor $0,24 \pm 0,02$ mm.

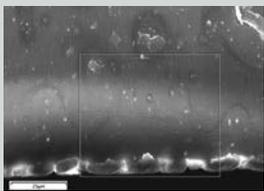
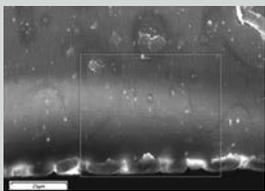
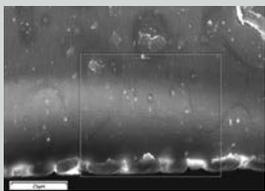
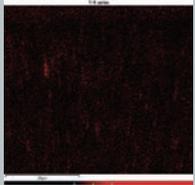
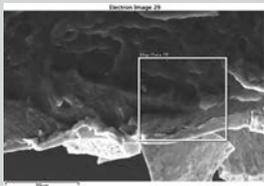
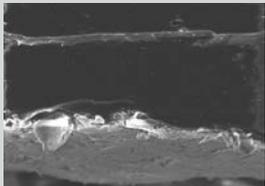
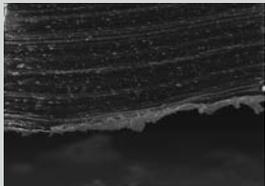
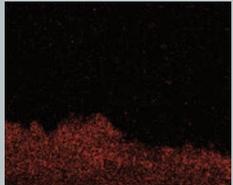
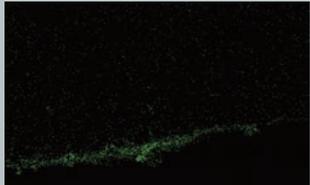
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del guante ensayado			
Sección transversal del guante ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.7
Resultados análisis ICP-MS para el guante de nitrilo de espesor $0,24 \pm 0,02$ mm.

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	1,5
	Ensayo 1	242	8	1,5	
	Ensayo 2	283	4	1,8	
	Ensayo 3	181	2	1,2	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,0
	Ensayo 1	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 2	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 3	<4,3	ND	0,0	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	11,4
	Ensayo 1	1700	400	10,8	
	Ensayo 2	1730	50	11,0	
	Ensayo 3	1960	40	12,5	

Tabla 4.8
Imágenes SEM de cortes transversales del guante de látex natural.

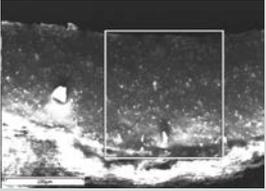
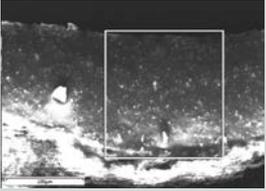
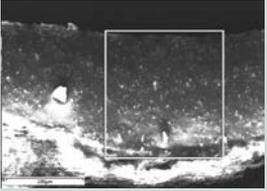
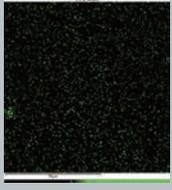
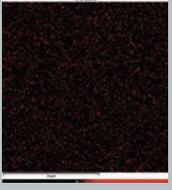
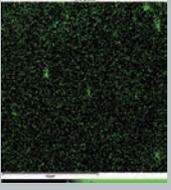
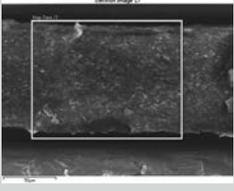
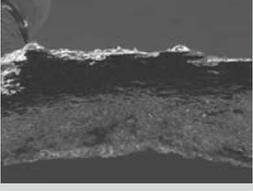
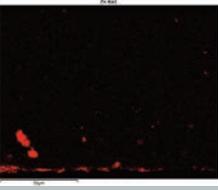
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del guante ensayado			
Sección transversal del guante ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.9
Resultados análisis ICP-MS para el guante de látex natural.

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	0,9
	Ensayo 1	154	3	1,0	
	Ensayo 2	142,8	0,7	0,9	
	Ensayo 3	144,0	0,9	0,9	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,0
	Ensayo 1	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 2	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 3	<4,3	ND	0,0	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	11,7
	Ensayo 1	1910	20	12,2	
	Ensayo 2	1600	100	10,2	
	Ensayo 3	2000	30	12,7	

Tabla 4.10
Imágenes SEM de cortes transversales del guante de PVC sintético.

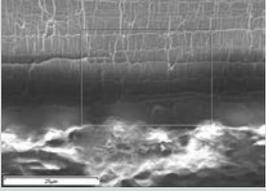
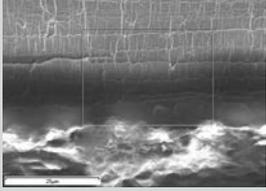
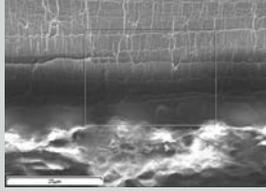
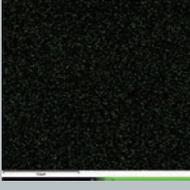
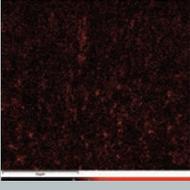
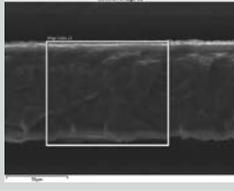
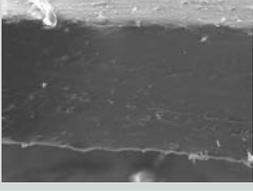
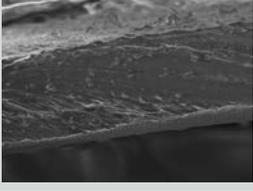
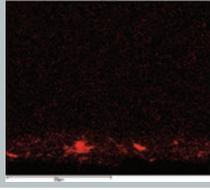
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del guante ensayado			
Sección transversal del guante ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.11
Resultados análisis ICP-MS para el guante de PVC sintético.

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	1,1
	Ensayo 1	154	1	1,0	
	Ensayo 2	220	20	1,4	
	Ensayo 3	164,6	0,9	1,0	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,0
	Ensayo 1	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 2	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 3	<4,3	ND	0,0	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	13,0
	Ensayo 1	2000	70	12,7	
	Ensayo 2	2090	80	13,3	
	Ensayo 3	2030	50	12,9	

Tabla 4.12
Imágenes SEM de cortes transversales del guante de butilo.

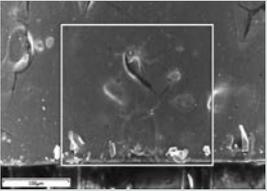
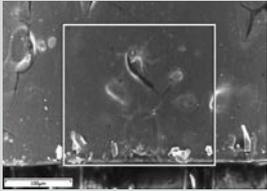
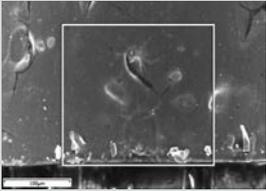
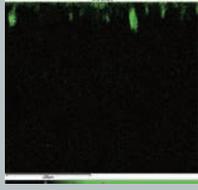
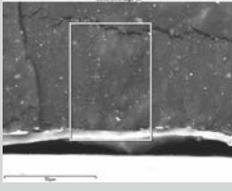
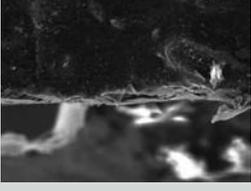
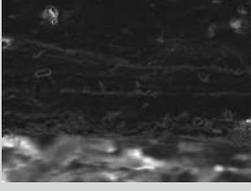
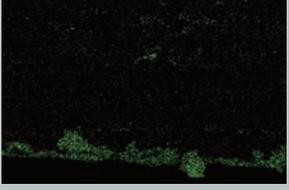
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del guante ensayado			
Sección transversal del guante ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.13
Resultados análisis ICP-MS para el guante de butilo.

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	1,3
	Ensayo 1	163	2	1,0	
	Ensayo 2	272	5	1,7	
	Ensayo 3	183	1	1,2	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,0
	Ensayo 1	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 2	<4,3	ND	0,0	
	Ensayo 3	<4,3	ND	0,0	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	10,3
	Ensayo 1	1670	40	10,6	
	Ensayo 2	1610	30	10,2	
	Ensayo 3	1570	10	10,0	

5.3. Permeación de nanopartículas a través del material de la ropa de protección

Del mismo modo que se ha hecho en el caso de los guantes, a continuación se presentan las imágenes por microscopía SEM de secciones transversales de los materiales de ropa de protección estudiados seguidas de los resultados numéricos del análisis ICP-MS del filtro colector correspondiente.

Los resultados se muestran para cada material de ropa ensayado y por tipo de partícula en la suspensión de ensayo, incluyendo en todos los casos un blanco como referencia.

Las tablas 4.18, 4.20, 4.22, y 4.24 recogen las imágenes de secciones transversales de la ropa para cada material ensayado. En la primera y tercera fila de cada tabla aparecen las zonas que se muestra en las imágenes de las filas segunda y cuarta, respectivamente. En estas imágenes de las filas pares se muestra en color el agente químico cuyo óxido constituye las NP de la suspensión de ensayo en cada caso. Por último, la superficie exterior del material (correspondiente al exterior de la ropa de protección) se encontraría en la parte inferior de las imágenes y la dirección de la permeación sería de la zona inferior a la zona superior de la imagen.

Para poder apreciar mejor los signos correspondientes a la permeación de NP se ha considerado conveniente incluir un ensayo con dos materiales tejidos: lona tejida y tejido con acabado repelente (véanse las tablas 4.14 a 4.17). En estos ejemplos el número de réplicas se redujo para adecuarlo al objetivo perseguido de verificar la existencia de permeación en este tipo de materiales, ya que, como se ha mencionado en la investigación documental realizada, las telas no tejidas son más eficaces contra las NP que los tejidos, en general [10 y 15].

Entrando a analizar las imágenes SEM de los blancos, se observa el mismo patrón que en el caso de los guantes: una imagen homogénea en el blanco (material no ensayado) que no revela la presencia del agente químico buscado.

Analizando las imágenes de los materiales ensayados, de nuevo se aprecia en los cortes la presencia de las NP buscadas en la superficie exterior, parte que estuvo en contacto directo con la suspensión de ensayo correspondiente (zona inferior de la imagen). En algunas imágenes de las telas no tejidas se observan las incursiones de NP en el grabado (pequeños relieves) del material, pero no parecen apreciarse gradientes de concentración del agente químico coloreado (véase la imagen del Zn en tabla 4.22 y la del Si en la tabla 4.24). Sin embargo, en las imágenes de las telas tejidas ensayadas se observa un claro inicio de proceso de permeación al comparar los blancos con los materiales ensayados (segunda y cuarta fila de imágenes, respectivamente).

Por su parte, las tablas de resultados cuantitativos (tabla 4.19, 4.21, 4.23 y 4.25) recogen la concentración del agente químico analizado en ng/g para cada muestra de material ensayada, incluyendo la suspensión de NP original. La primera columna de cada una de estas tablas recoge el agente químico identificado en la determinación analítica para cada una de las muestras indicadas en la segunda columna. Las muestras identificadas como ensayo 1, 2 y 3 corresponden a tres repeticiones del ensayo para los materiales no tejidos. Los datos de la permeación acumulada para estos materiales no tejidos reflejan de nuevo un claro patrón en los resultados que muestran una permeación similar por tipo de agente químico independientemente del tipo de material, siendo los valores medios de permeación acumulada para el Zn de $1,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, para el Si de $20,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (el doble que para los guantes), mientras que para el Ti es de $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, habiéndose detectado en esta ocasión (a diferencia que para los guantes), pero sin valores relevantes.

Tabla 4.14
Imágenes SEM de cortes transversales del material tejido de lona de una sola capa

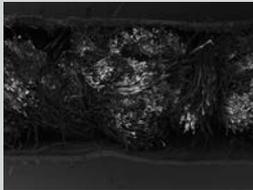
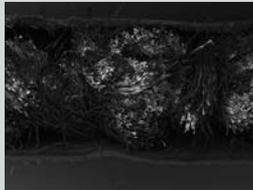
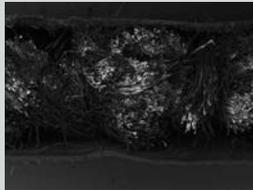
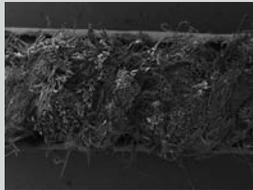
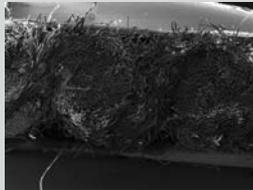
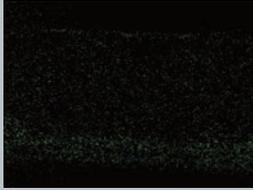
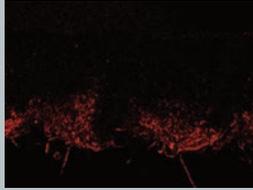
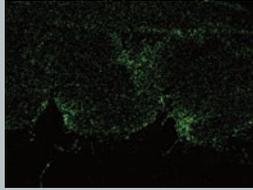
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del material ensayado			
Sección transversal del material ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.15
Resultados análisis ICP-MS para el material tejido de lona de una sola capa.

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	0,6
	Ensayo 1	89	1	0,6	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,3
	Ensayo 1	44	1	0,3	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	4,6
	Ensayo 1	720	50	4,6	

Tabla 4.16
Imágenes SEM de cortes transversales del material tejido de una capa con acabado repelente

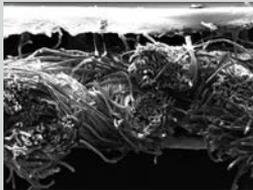
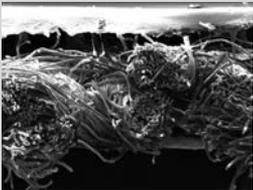
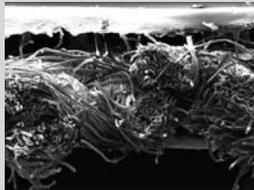
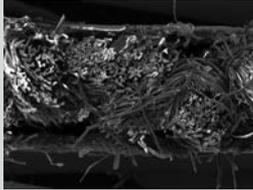
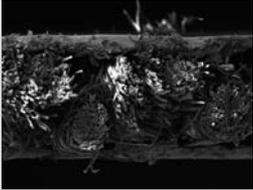
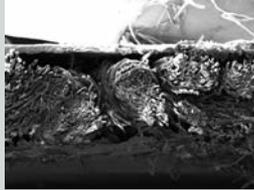
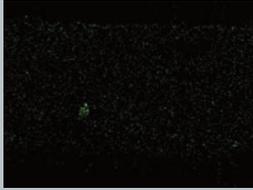
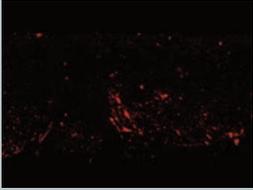
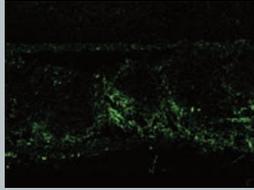
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del material ensayado			
Sección transversal del material ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.17
Resultados análisis ICP-MS para el material tejido de una capa con acabado repelente

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	152,8
	Ensayo 1	24000	2000	152,8	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,6
	Ensayo 1	90	8	0,6	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	8,7
	Ensayo 1	1360	30	8,7	

Tabla 4.18
Imágenes SEM de cortes transversales del material Microgard® 2000 white (dos capas: PE + no tejido)

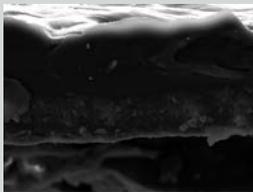
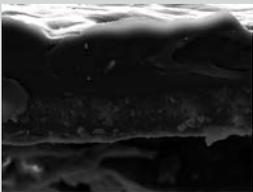
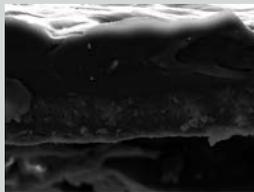
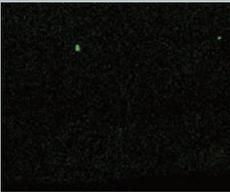
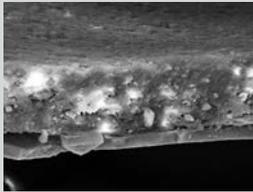
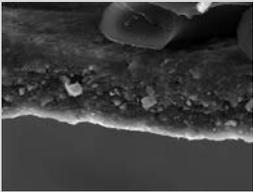
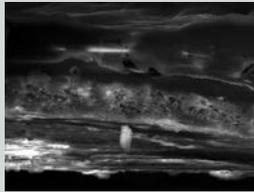
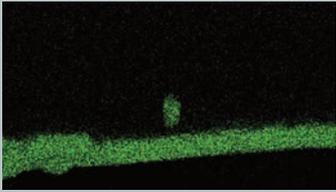
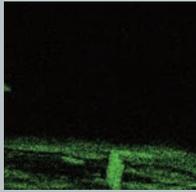
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del material ensayado			
Sección transversal del material ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.19
Resultados análisis ICP-MS para el material Microgard® 2000 white (dos capas: PE + no tejido)

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	1,4
	Ensayo 1	108	1	0,7	
	Ensayo 2	248	4	1,6	
	Ensayo 3	292	10	1,9	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,2
	Ensayo 1	32	1	0,2	
	Ensayo 2	28	1	0,2	
	Ensayo 3	34	2	0,2	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	19,5
	Ensayo 1	3700	400	23,6	
	Ensayo 2	3700	300	23,6	
	Ensayo 3	1800	100	11,5	

Tabla 4.20
Imágenes SEM de cortes transversales del material Microgard® 2000 green (dos capas: PE + no tejido)

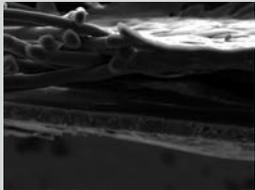
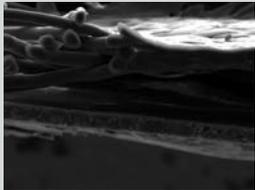
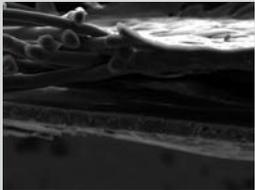
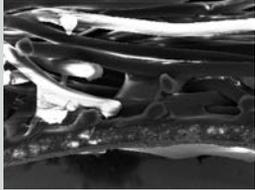
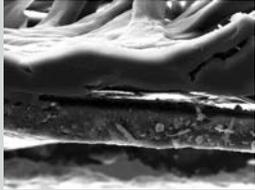
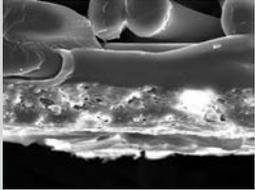
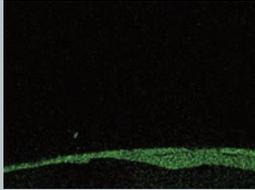
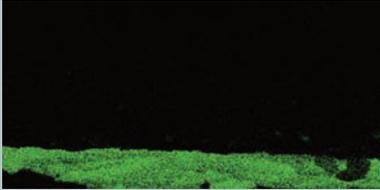
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del material ensayado			
Sección transversal del material ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.21
Resultados análisis ICP-MS para el material Microgard® 2000 green (dos capas: PE + no tejido)

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	0,6
	Ensayo 1	<22	ND	<0.1	
	Ensayo 2	115,9	0,8	0,7	
	Ensayo 3	137	4	0,9	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,3
	Ensayo 1	55	2	0,4	
	Ensayo 2	54	2	0,3	
	Ensayo 3	36	1	0,2	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	20,0
	Ensayo 1	3800	200	24,2	
	Ensayo 2	3800	400	24,2	
	Ensayo 3	1840	70	11,7	

Tabla 4.22
Imágenes SEM de cortes transversales del material Microgard® 2300 (dos capas: PE + no tejido)

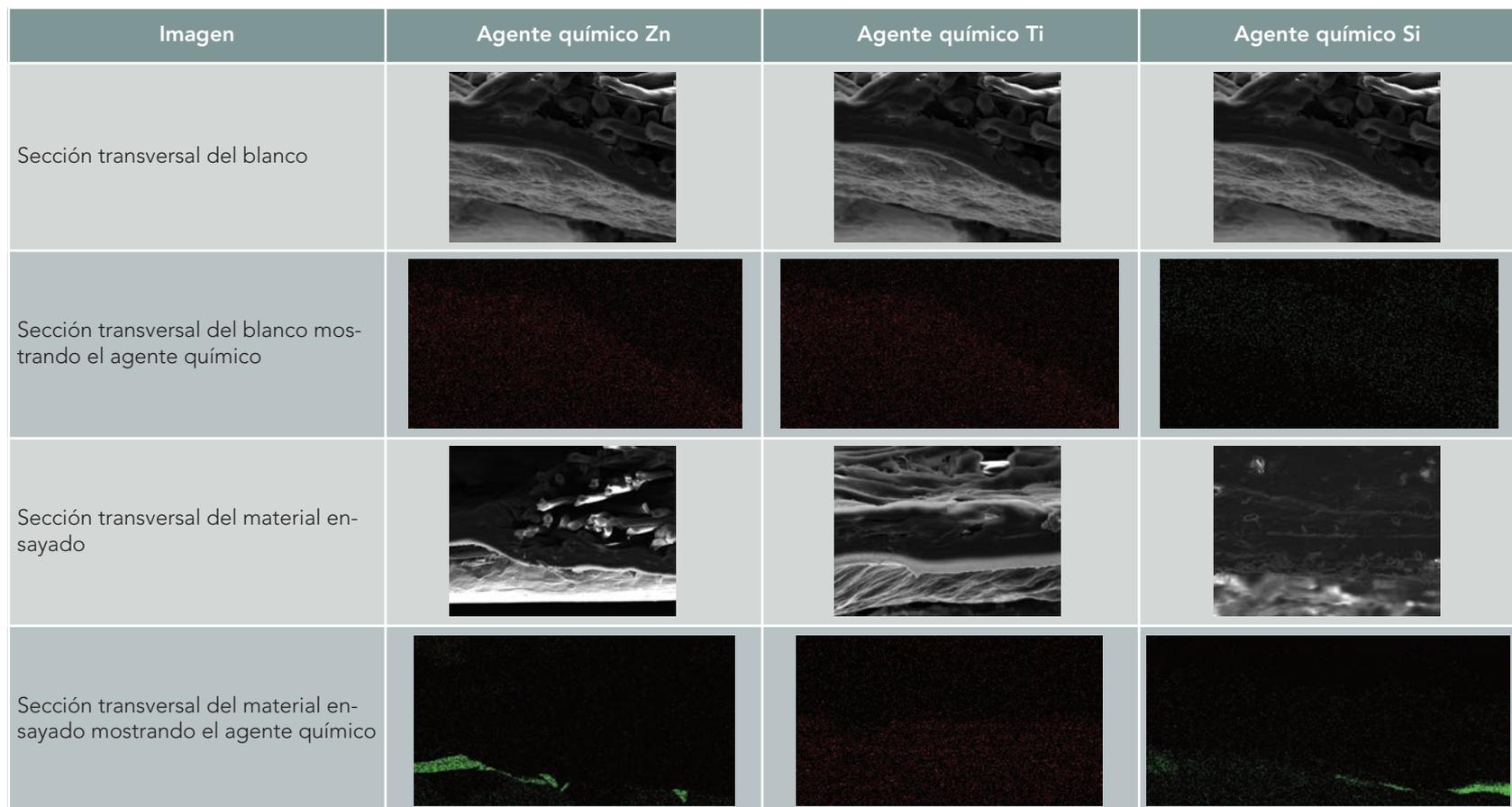


Tabla 4.23
Resultados análisis ICP-MS para el material Microgard® 2300 (dos capas: PE + no tejido)

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	1,5
	Ensayo 1	197	4	1,3	
	Ensayo 2	343	7	2,2	
	Ensayo 3	160	4	1,0	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,2
	Ensayo 1	34,2	0,8	0,2	
	Ensayo 2	36,5	0,6	0,2	
	Ensayo 3	35	0,9	0,2	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	23,8
	Ensayo 1	3700	200	23,6	
	Ensayo 2	3700	200	23,6	
	Ensayo 3	3800	100	24,2	

Tabla 4.24
Imágenes SEM de cortes transversales del material Microchem® 3000 (multicapa PP + no tejido)

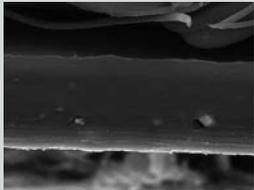
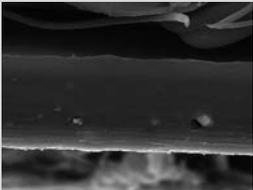
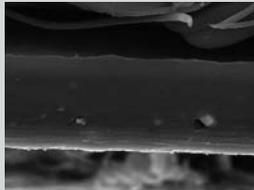
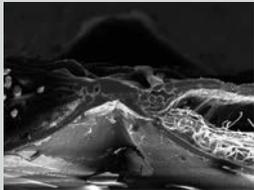
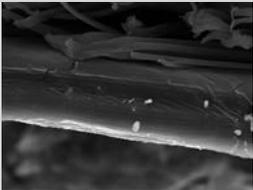
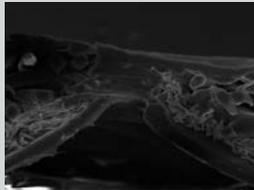
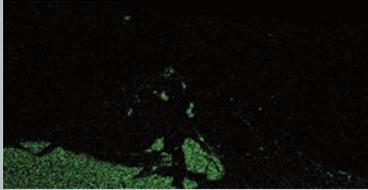
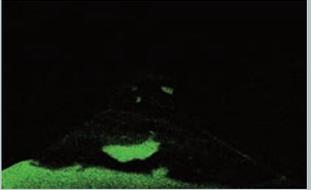
Imagen	Agente químico Zn	Agente químico Ti	Agente químico Si
Sección transversal del blanco			
Sección transversal del blanco mostrando el agente químico			
Sección transversal del material ensayado			
Sección transversal del material ensayado mostrando el agente químico			

Tabla 4.25
Resultados análisis ICP-MS para el material Microchem® 3000 (multicapa PP + no tejido)

Agente químico	Muestra	Concentración (ng/g)	Incertidumbre (ng/g)	Permeación acumulada ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Permeación acumulada (valor medio, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn	Suspensión original	4940000	60000	-	1,4
	Ensayo 1	159	8	1,0	
	Ensayo 2	377	2	2,4	
	Ensayo 3	125	3	0,8	
Ti	Suspensión original	31600000	400000	-	0,1
	Ensayo 1	17,2	0,8	0,1	
	Ensayo 2	11,9	0,3	0,1	
	Ensayo 3	13,1	0,7	0,1	
Si	Suspensión original	486000	3000	-	17,2
	Ensayo 1	3900	200	24,8	
	Ensayo 2	3800	400	24,2	
	Ensayo 3	400	20	2,5	



CONCLUSIONES

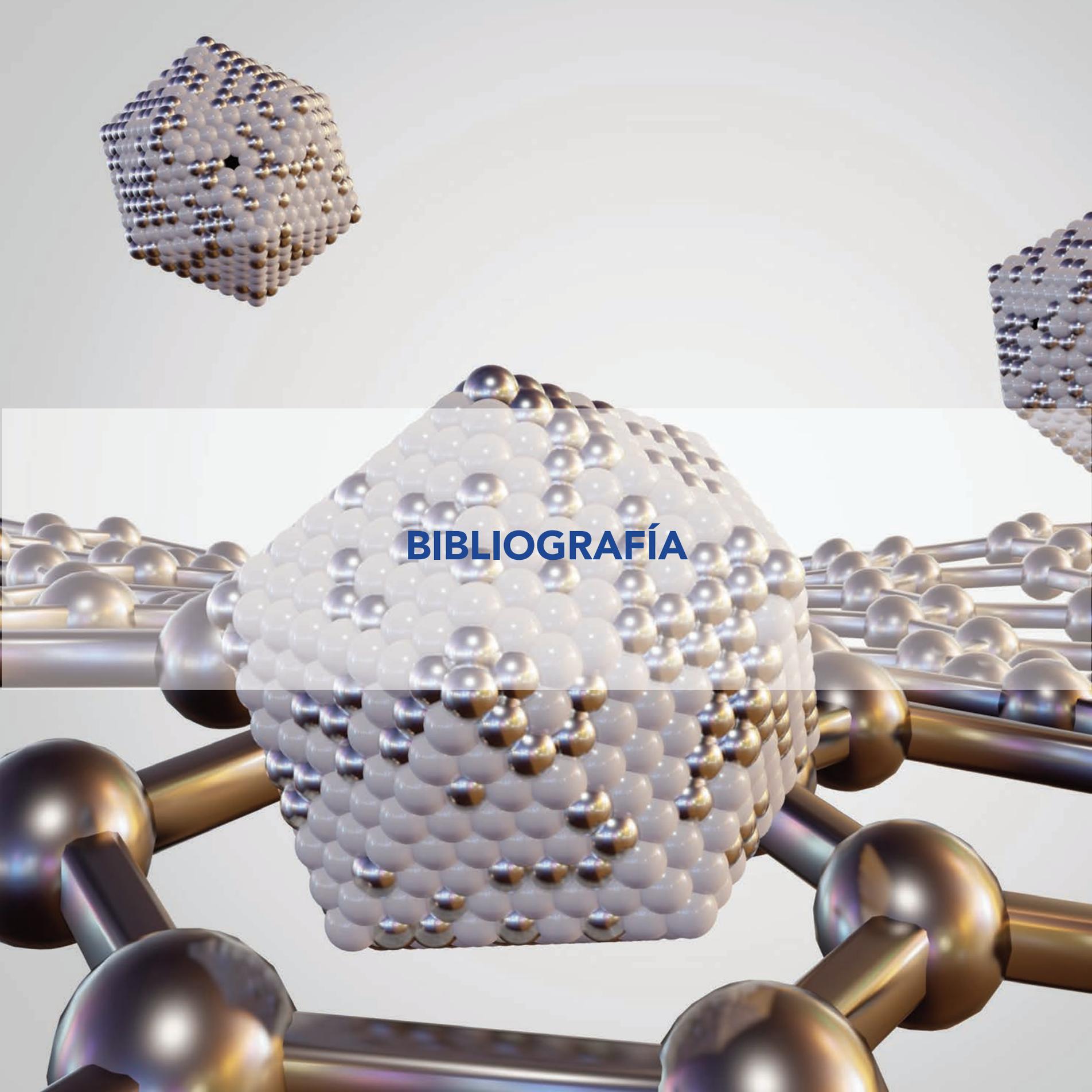
La investigación documental realizada (estudio del estado del arte) ha revelado, en primer lugar, que no existe un método normalizado específico para la evaluación de la protección de los guantes y de la ropa de protección frente a las NP. Además, en el ámbito concreto de los guantes y la ropa de protección, las investigaciones son escasas y no presentan metodologías de ensayo con elementos comunes que permita comparar los resultados y su análisis conjunto. Las experimentaciones toman principalmente los modelos de la protección respiratoria y los aplican sin adaptaciones, existiendo entre los estudios encontrados escasos ejemplos de métodos de ensayo desarrollados específicamente para guantes y ninguno para ropa.

A diferencia de estas investigaciones, la línea seguida en el presente trabajo parte de un método de ensayo recogido en una norma técnica europea e internacional y lo adapta al ámbito y objetos de estudio. El método de ensayo seleccionado ya resulta aplicable en su origen a ropa y guantes de protección y a sustancias con posible presencia de sólidos, por lo que las adaptaciones se han centrado en buscar la mejora en la detección del fenómeno de permeación. En este sentido, se muestra como herramienta de especial utilidad la complementación del análisis cuantitativo con el análisis mediante microscopía SEM de las muestras ensayadas, a fin de detectar en cortes transversales la posible permeación desde su inicio y, en los casos en que así suceda, poder además conocer su grado de avance.

En cuanto a la experimentación llevada a cabo, la aplicación del método de ensayo al estudio de los guantes de materiales elastómeros y de la ropa de protección de materiales no tejidos ha revelado que la protección frente a la permeación de NP parece depender exclusivamente del tipo de NP y no del tipo de material, si bien se detectó alguna diferencia entre guantes y ropa frente a las NP de Si. Asimismo, los menores valores de permeación acumulada se observan en todos los casos para los ensayos con la suspensión de NP más concentrada, lo que también parece desligar en este estudio el grado de permeación de la concentración de la suspensión original de ensayo.

Además, la experimentación realizada con los materiales de la ropa de protección concuerda con los datos que se tenían hasta la fecha, resultando ser más resistentes a la permeación los materiales no tejidos. De forma complementaria, las imágenes obtenidas gracias a la técnica de microscopía SEM han permitido observar el grado de avance de las NP hasta la permeación en los dos materiales tejidos ensayados.

Los resultados obtenidos en esta investigación y las conclusiones presentadas deberán ser confirmadas o matizadas en su caso por investigaciones futuras, quedando abierto en cualquier caso el estudio de los factores específicos de las NP, a fin de poder determinar cuáles de ellos intervienen y parecen modular su permeación a través de los materiales de protección.



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Commission of the European Communities. (2005). *Communication from the Commission to the Council, the European Parliament and the Economic and Social Committee. Nanosciences and nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009*. Bruselas. Obtenido de <https://www.kowi.de/Portaldata/2/Resources/fp7/coop/eu-nanopolicy-2004-08-en.pdf>
- [2] Commission of the European Communities. (2004). *Towards a European strategy for nanotechnology*. Bruselas. Obtenido de <https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j9wik7m1c3gyxp/vikqh1muj6ze>
- [3] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Risks (SCENIHR). (2006). The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. Obtenido de https://health.ec.europa.eu/other-pages/health-sc-basic-page/scenih-requests_en
- [4] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR). (2007). *The appropriateness of the risk assessment methodology in accordance with the Technical Guidance Documents for new and existing substances for assessing the risks of nanomaterials*. Obtenido de https://health.ec.europa.eu/other-pages/health-sc-basic-page/scenih-requests_en
- [5] Scientific Committee on Consumer Products (SCCP). (2007). *Safety of nanomaterials in cosmetic products*. Obtenido de https://health.ec.europa.eu/scientific-committees/consultations_en
- [6] Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P. (2022). *Guía técnica para la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual*. Madrid. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST), O.A., M.P.
- [7] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2015). *Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales*. Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).
- [8] Asociación Española de Normalización. (2018). UNE-EN ISO 19918:2017. *Ropa de protección. Protección contra productos químicos. Medición de la permeación acumulativa de productos químicos con baja presión de vapor a través de los materiales (ISO 19918:2017)*.
- [9] Asociación Española de Normalización. (2021). UNE-EN ISO 19918:2017/A1:2021. *Ropa de protección. Protección contra productos químicos. Medición de la permeación acumulativa de productos químicos con baja presión de vapor a través de los materiales. Modificación 1: Extracción y análisis químico (ISO 19918:2017/Amd 1:2021)*.
- [10] Golanski, L., Guiot, A., & Tardif, F. (2010). *Experimental evaluation of individual protection devices against different types of nanoaerosols: graphite, TiO₂, and Pt*. Journal of Nanoparticle Research, 83-89.
- [11] Park, J., Kwak, B., Kim, Y., & Yi, J. (2011). *Efficiency of protective dermal equipment against silver*. Journal of Nanoparticle Research, 3043-3039.
- [12] Vinches, L., Testori, N., Dolez, P., Perron, G., Wilkinson, K., & Hallé, S. (2013). *Experimental evaluation of the penetration of TiO₂ nanoparticles through protective clothing and gloves under conditions simulating occupational use*. Nanoscience Methods, 1-15.
- [13] Vinches, L., Peyrot, C., Lemarchand, L., Boutrigue, N., Zemzem, M., Wilkinson, K., . . . Tufenkji, N. (2015). *Towards understanding the mechanisms and the kinetics of nanoparticle penetration through protective gloves*. Journal of Physics: Conference Series.
- [14] Vinches, L., Zemzem, M., Hallé, S., Peyrot, C., Wilkinson, K., & Tufenkji, N. (2017). *An improved experimental methodology to evaluate the effectiveness of protective gloves against nanoparticles in suspension*. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 95-101.
- [15] Ben Salah, M., Hallé, S., & Tuduri, L. (2016). *Efficiency of five chemical protective clothing materials against nano and submicron aerosols when submitted to mechanical deformations*. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 425-433.
- [16] Vinches, L., & Hallé, S. (2017). *Resistance of Type 5 chemical protective clothing against nanometric airborne particles: Behavior of seams and zipper*. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 939-946.
- [17] International Organization for Standardization. (2004) *ISO 22608: 2004 Protective clothing-Protection against liquid chemicals-Measurement of repellency, retention and penetration of liquid pesticide formulations through protective clothing materials*.
- [18] Asociación Española de Normalización. (2021). *UNE-EN ISO 27065: 2017 Ropa de protección. Requisitos de rendimiento para la ropa de protección de los operadores que aplican líquidos pesticidas y para los trabajadores expuestos a estos pesticidas aplicados (ISO 27065:2017) (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en febrero de 2018)*.



ET.168.1.23



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRABAJO
Y ECONOMÍA SOCIAL

insst
Instituto Nacional de
Seguridad y Salud en el Trabajo